THESE

présentée à

L'Université de Paris Sud

Centre d'Orsay

Pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Solides

par

Pierre-Antoire ALBOUY

Sujet de la thèse : ETUDE DU MECANISME DE POLYMERISATION DE DEUX DIACETYLENES :

BIS(P-TOLUENE SULFONATE) D'HEXADIYNE-2,4 DIOL-1, 6

ET BIS (DINITRO-2,4 PHENOXY) HEXADIYNE-2,4

Soutenue le 18 janvier 1982 devant la Commission d'Examen :

MM.	FRIEDEL	Président
	SCHOTT	
	COMES	
	POUGET	
Mme	LAJZEROWICZ	

THESE

présentée à

L'Université de Paris Sud

Centre d'Orsay

Pour obtenir le titre de Docteur 3ème Cycle

Spécialité : Physique des Solides

par

Pierre-Antoire ALBOUY

Sujet de la thèse : ETUDE DU MECANISME DE POLYMERISATION DE DEUX DIACETYLENES :

BIS(P-TOLUENE SULFONATE) D'HEXADIYNE-2,4 DIOL-1, 6

ET BIS (DINITRO-2,4 PHENOXY) HEXADIYNE-2,4

Soutenue le 18 janvier 1982 devant la Commission d'Examen :

MM.	FRIEDEL	Président
	SCHOTT	
	COMES	
	POUGET	
Mme	LAJZEROWICZ	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay sous la direction patiente et attentive de MM J.P. Pouget et R. Comes.

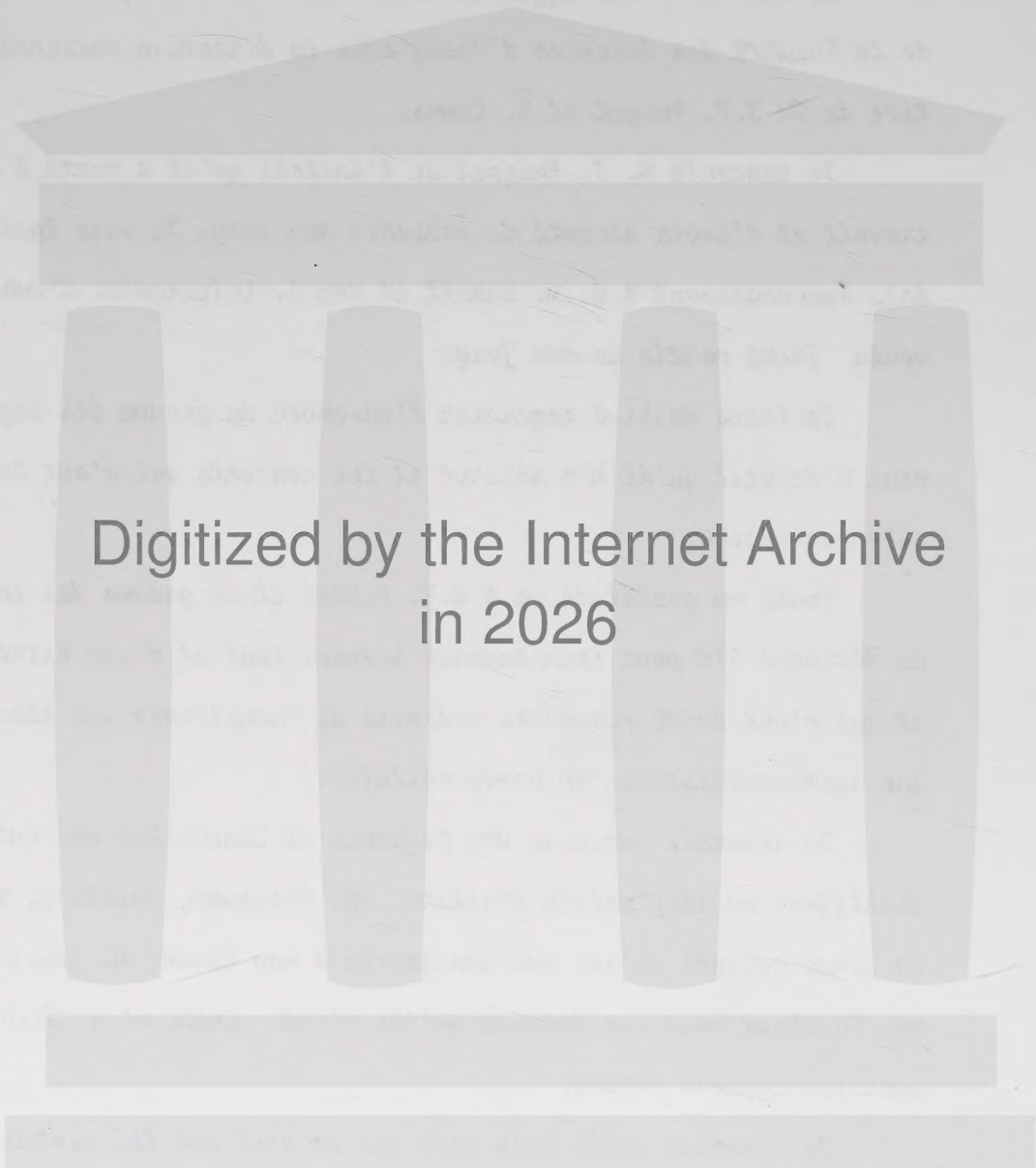
Je remercie M. J. Friedel de l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté de présider mon jury. Je suis également très reconnaissant à M. M. Schott et Mme J. Lajzerowicz d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du groupe des Rayons X pour l'accueil qu'il m'a réservé et les conseils qui m'ont été prodigués par chacun.

Toute ma gratitude va à M.P. Keller et au groupe des chimistes du Bâtiment 510 pour leur accueil bienveillant et d'une extrême patience, et qui m'ont évité par leurs conseils de transformer une réaction ou une recristallisation en bombe mortelle.

Je remercie beaucoup Mme Defrance et Lanouzière qui ont eu à déchiffrer ma trop petite écriture, MM. Deschamp, Guillory, Wagner pour la bonne volonté qu'ils ont manifestée à mon égard, M. Rasse et Mme Touchant pour les dessins qu'ils m'ont faits et M. Saint-Martin pour ses tirages photos.

Je remercie enfin tous ceux qui ne sont pas ici mentionnés et qui m'ont apporté leur aide à un moment ou à un autre.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0037

TABLE des MATIERES

Page

Chapitre I : RESULTATS ANTERIEURS & BUTS DE L'ETUDE

I - Présentation des diacétylènes 1
II - Propriétés du bis(p-toluène- sulfonate) d'hexadiyne-2,4 diol-1,6 3
III- Propriétés du bis(dinitro-2,4 phenoxy) hexadiyne-2,4... 7
IV - Buts de l'étude 10

Chapitre II : PREPARATION DES ECHANTILLONS

I - Réactions utilisées 11
II - Purification des produits de départ 12
III- Synthèse et purification des monomères 12
IV - Croissance des cristaux de monomères 14
V - Présentation des cristaux 15

Chapitre III : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Analyse thermique différentielle 16
II - Spectroscopie visible et U.V. 19
III- Diffusion des rayons X 19

Chapitre IV : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CHAINES

I - Spectroscopie par réflexion 23
II - Résultats 24
III- Discussion 26
IV - Spectre des premières chaînes polymères 28

Chapitre V : CINETIQUE DES REACTIONS

I - Mesures calorimétriques 32
II - Cinétique de polymérisation du PTS 32
III- Cinétique de polymérisation du DNP 34
IV - Discussion 36

Chapitre VI : MECANISME DE POLYMERISATION

I - Nature du désordre : élaboration d'un modèle 37
II - Diffusion des rayons X 41
III- Etude spectroscopique 51
IV - Discussion des résultats de diffusion des rayons X et de spectroscopie 52
V - Mécanisme de polymérisation proposé 56

Chapitre VII : DESORIENTATION DU POLY(DNP)

I - Nature de la transition 60
II - Mécanisme moteur de la transition 65

CONCLUSION 68

BIBLIOGRAPHIE 72

APPENDICE 75

o o o o o
o o o
o

C H A P I T R E I

RESULTATS ANTERIEURS ET BUTS DE L'ETUDE

I. PRESENTATION DES DIACETYLENES

La recherche de monocristaux macroscopiques de polymères permettant d'étudier les propriétés de macromolécules dans un réseau tridimensionnel parfait est aussi vieille que la science des polymères. C'est en 1969 que ce but a été atteint avec la mise en évidence par G. Wegner de la polymérisation topochimique des diacétylènes (I.1).

Les diacétylènes sont des composés de formule générale : R - C ≡ C - C ≡ C - R' où R et R' sont des substituants quelconques. La figure I-1. illustre le principe de la polymérisation topochimique des diacétylènes : c'est la transformation sans diffusion d'un monocristal de monomère en un monocristal correspondant de polymère, par rotations des unités monomères et addition 1-4. Cette transformation peut s'effectuer soit par chauffage, soit sous l'effet de radiations ionisantes (UV, X, γ). Nous voyons donc que la réactivité d'un cristal de monomère est essentiellement conditionnée par la capacité des molécules constituantes à effectuer la rotation qui amène "en contact" les triples liaisons adjacentes de deux unités, c'est-à-dire que les conditions d'empilement des unités monomères jouent un rôle fondamental. Nous avons noté sur la figure I-1. quelques paramètres typiques d'un cristal réactif.

Dans de nombreux cas, le processus de polymérisation se bloque lorsque le désaccord entre le mode d'empilement du mono-

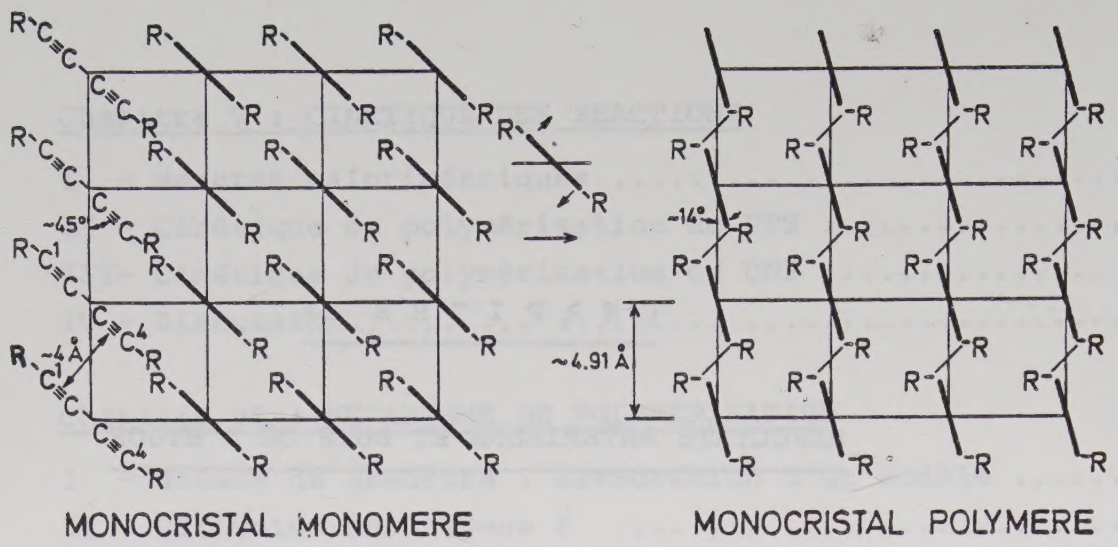


Fig. I-1 : schéma de polymérisation

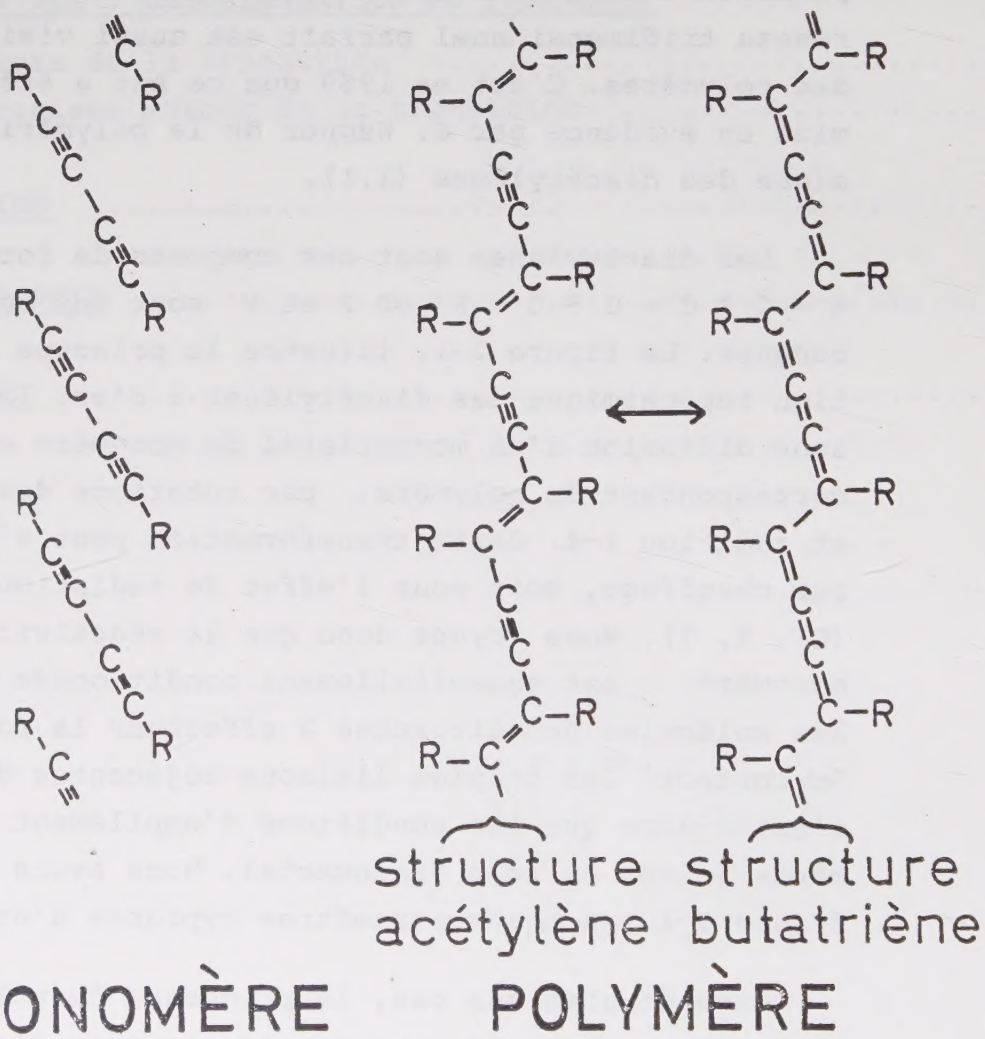


Fig. I-2 : structures électroniques extrêmes des chaînes polymères.

mère et la structure du polymère empêche la croissance de nouvelles chaînes polymères : les conditions d'empilement permettant une polymérisation correcte ont été définies par R.H. Baughman en se fondant sur le principe de moindre mouvement (I.2) : le mécanisme d'une réaction est celui qui conduit à la formation des produits les plus stables ; il s'accompagne du minimum de déplacement des noyaux des atomes.

La production de macrocristaux de polymère a conduit à l'idée que le processus de polymérisation devait être homogène, c'est-à-dire que le monomère et le polymère forment une solution solide parfaite, sans processus de nucléation (I.2). Cette hypothèse a été confirmée à un niveau macroscopique, notamment par diffraction des rayons X, en montrant que les paramètres du réseau moyen varient de façon parfaitement continue (I.3,4,5). Des expériences de diffusion diffuse des rayons X menées par P. Robin (I.5) montrent que ceci doit rester vrai au niveau local ; une confirmation portant sur l'ensemble de la réaction est malgré tout nécessaire.

La structure électronique des chaînes polymères peut être représentée par une structure de type "acétylène" ou par une structure de type "butatriène" ainsi qu'il est indiqué figure I-2 ; cette dernière représentation avait été initialement préférée par G. Wegner. Les quelques structures actuellement disponibles montrent que, suivant les substituants R, R', l'une ou l'autre est la plus proche de la réalité. On peut dire d'une manière générale que la structure d'une chaîne est une structure mésomère entre ces deux formes extrêmes.

Nous avons choisi deux diacétylènes qui ont l'avantage de pouvoir totalement polymériser :

- le bis (p-toluène sulfonate) d'hexadiyne-2,4 diol-1,6, qui est un composé modèle déjà très étudié ;
- le bis (dinitro-2,4 phenoxy) hexadiyne-2,4, composé récent encore très peu étudié.

II. PROPRIETES DU BIS(P-TOLUENE SULFONATE) D'HEXADIYNE - 2,4 DIOL - 1,6 (pour ce diacétylène : R = R' = $-CH_2-O-SO_2-\langle O \rangle-CH_3$)

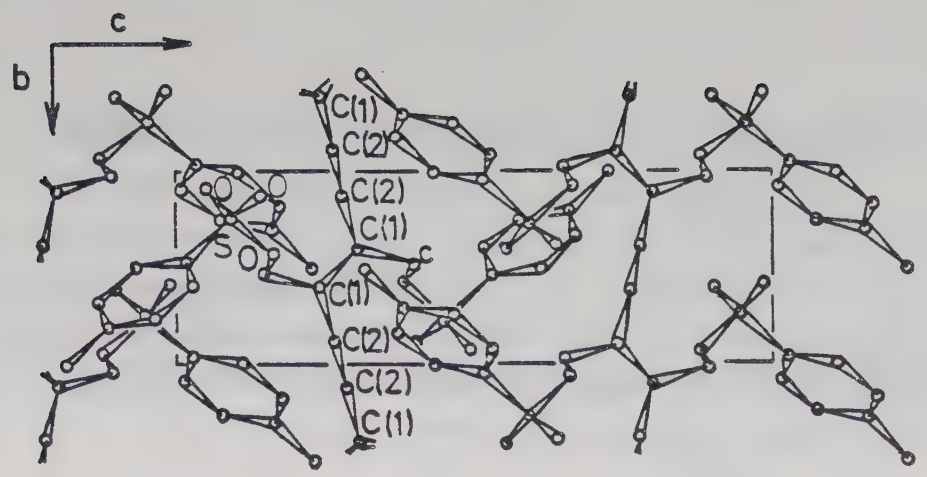
Les auteurs utilisent pour ce composé les abréviations TSHD ou TS pour le monomère, et PTS (pour poly(TS)) pour un cristal à l'état polymère ou partiellement polymérisé. Nous utiliserons les notations : TSHD pour le monomère, poly (TS) pour le polymère et PTS dans le cas général.

- Données cristallographiques (I.5.)

	Groupe d'espace	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β °
Monomère	$P2_1/_c$	2	14.64	5.18	14.99	118.8
Polymère	$P2_1/_c$	2	14.49	4.904	14.91	118.1

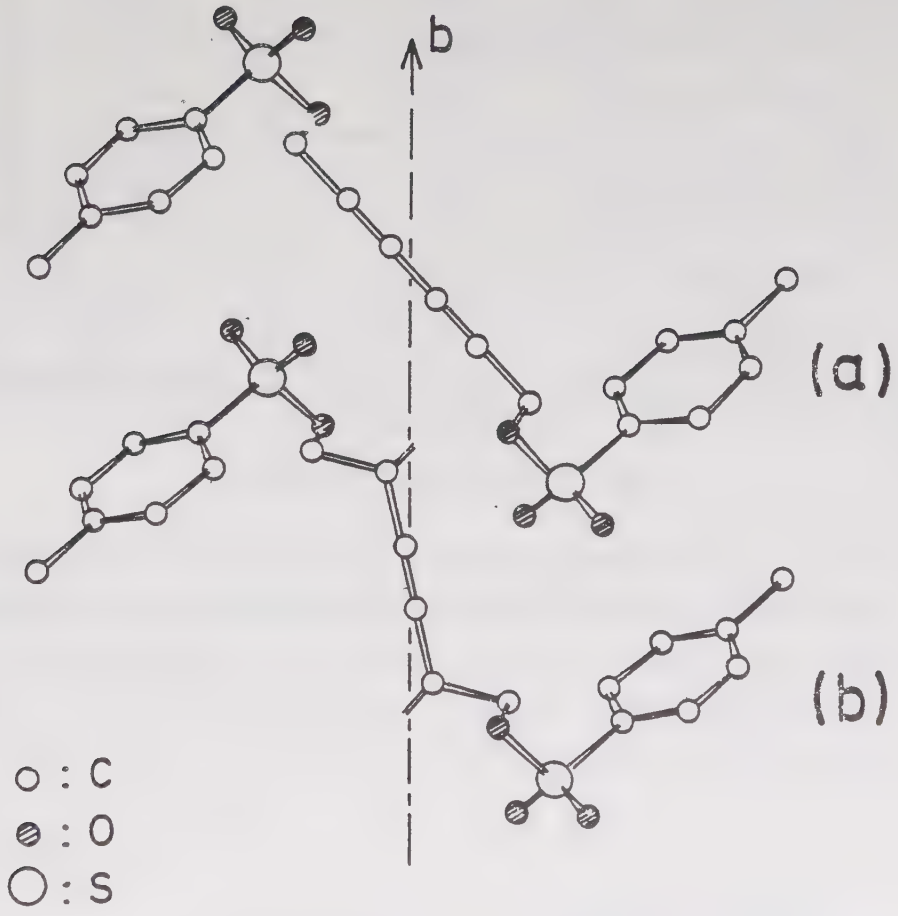
Tableau I

Nous avons représenté figure I-3 la projection sur le plan $(\vec{b}, \vec{c})$ de la cellule unité du polymère (I-6) : nous voyons que les chaînes sont dirigées selon l'axe $\vec{b}$; la figure I-4 permet une comparaison de l'orientation d'une molécule monomère dans un cristal monomère et d'une unité polymère d'un cristal polymère : on remarque que l'orientation des groupements latéraux $-O-SO_2-\varphi-CH_3$ varie très peu grâce à la souplesse de l'articulation $-CH_2-$: celle-ci agit comme une rotule permettant l'orientation des groupes latéraux dans une position qui diminue les contraintes présentes. Son effet de diminution des tensions semble fondamental pour la réalisation d'une polymérisation complète à l'état solide.



position des chaînes polymères dans le poly (TS)

Fig. I-3



(a) MONOMERE
(b) POLYMERE

(les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés)

Fig. I-4

- Structure électronique des chaînes polymères

La structure du polymère ayant été résolue, elle permet de connaître les longueurs des liaisons carbone-carbone le long des chaînes. Le tableau II résume ces résultats ; nous y avons inclus les valeurs fournies par un calcul théorique pour une structure acétylène ou butatriène idéale. La numérotation des atomes est donnée figure I-3.

	Acétylène idéale (I-7)	Poly (TS) (I-7)	Butatriène idéale (I-7)
C(1)-C(1) (Å)	1,34	1,36	1,48
C(1)-C(2) (Å)	1,45	1,43	1,35
C(2)-C(2) (Å)	1,20	1,21	1,26
Paramètre des chaînes (Å)	4,91	4,91	4,87

Tableau II

Les chaînes polymères du poly (TS) sont donc très bien représentées par une structure acétylène. La structure électronique des chaînes polymères formées en cours de polymérisation est un problème qui demeure très discuté (I-8) : ce problème sera examiné en détail chapitre IV.

- Polymérisation

Le TSHD peut polymériser totalement, soit thermiquement, soit sous rayonnement ionisant : U.V., X ou γ. Nous avons, dans notre étude, toujours effectué des polymérisations thermiques, plus homogènes et aisément contrôlables : en pratique, une température de recuit allant de 50°C à 75°C permet d'obtenir rapidement un monocristal de polymère de haute qualité

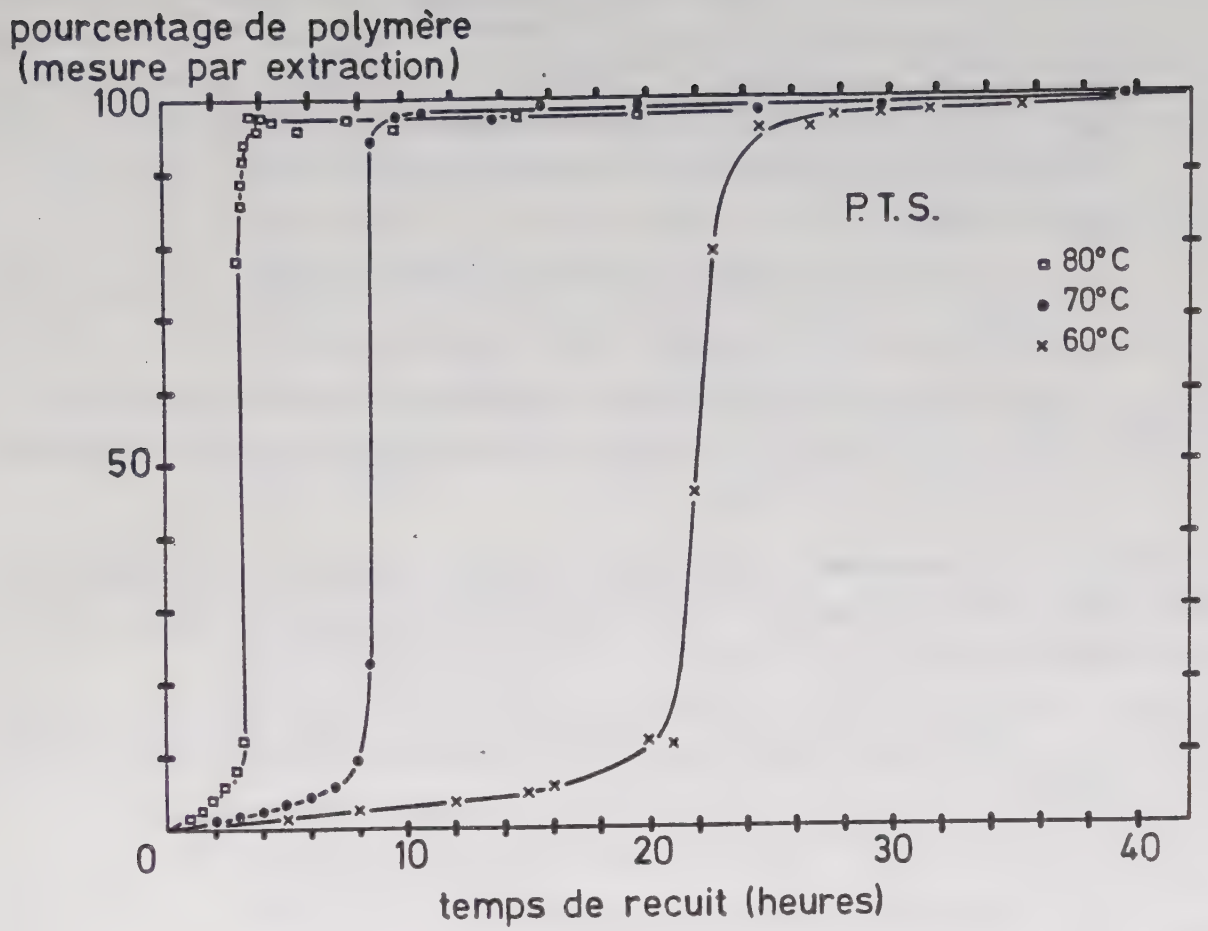


Fig. I-5 : courbe de conversion du P.T.S. (d'après ref. I.9)

(il faut, à 50°C, environ 70 heures et 7 heures à 75°C). Nous avons choisi, comme température de travail,60°C : la réaction est alors pratiquement terminée au bout de 30 heures. Nous avons représenté figure I-5 un ensemble de courbes de conversion obtenues par extraction à 60°C, 70°C et 80°C (le dosage par extraction consiste à séparer le monomère du polymère par utilisation d'un solvant propre au monomère) (I.9)). Les courbes sont pratiquement homothétiques et on y distingue deux régions :

- une zone de polymérisation lente ou d'induction allant jusqu'à un taux de conversion de 12 % environ ;
- une zone de polymérisation rapide ou autocatalytique au cours de laquelle le taux de conversion augmente fortement et atteint rapidement 100 %.

La réaction est exothermique et dégage une chaleur de ΔH = 35,6 kcal/mole (soit 1,54 eV par unité polymère formée) (I.10).

Les deux zones ont pratiquement la même énergie d'activation :

- E_A (lente) = 22,0±0,3 kcal/mole
- E_A (rapide)= 22,3±0,9 kcal/mole

valeurs déterminées par des mesures de cinétiques de réaction à différentes températures (22 kcal/mole ⇔ 0,95 eV).

L'énergie d'activation de la photopolymérisation UV ou γ du PTS est de l'ordre de 2-3 kcal/mole (0,1 eV), valeur déterminée en début de réaction (I .11). Or, le "point de départ" d'une chaîne polymère (initiation) est alors directement assuré par un photon : cette énergie d'activation représente donc essentiellement l'énergie d'activation de formation de la chaîne par basculement de monomères (propagation). Nous voyons donc que la forte valeur de l'énergie d'activation thermique correspond en majeure partie à l'énergie d'initiation de la chaîne : il faut noter que cette étape d'initiation ne semble

pas dépendre de l'état d'avancement de la réaction comme le montre la constance de l'énergie d'activation thermique.

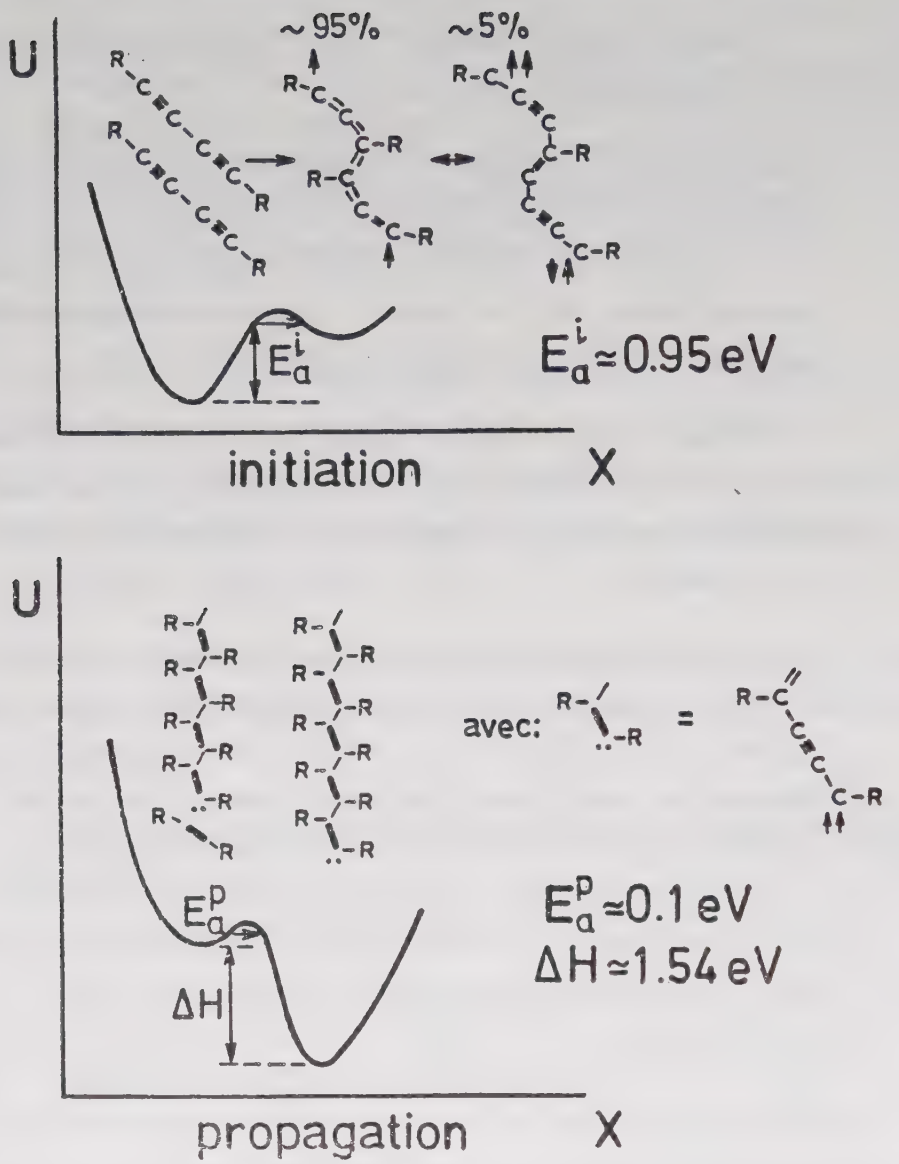
Nous avons résumé fig-6 les grandes lignes de la réaction communément admises :

- initiation des espèces activées : ce sont essentiellement des diradicaux dimères, détectés par ESR (I.12) ; G.N. Patel estime leur énergie à 0,9 eV (I.13) ;
- propagation de la chaîne : l'extrémité active de la chaîne est un carbène, détecté par ESR (I.14) ;

Nous voyons que l'étape de propagation est exothermique et que la barrière de 0,1 eV semble très faible : le point qui demeure obscur concerne l'existence d'éventuels effets limitateurs.

La cinétique est d'ordre 1 dans la zone autocatalytique : soit Xp la concentration en polymère ; pour une cinétique d'ordre 1, $dx_p/dt = k(1 - Xp)$ où k est la constante de vitesse de réaction. Dans la zone d'induction, la concentration en polymère est trop faible pour que l'on puisse assigner un ordre défini à la réaction. Nous voyons sur le tableau I que le paramètre b passe de 5,18 Å dans le monomère à 4,904 Å dans le polymère, soit une contraction de 5 % environ : les premières chaînes polymères se trouvent donc en extension (I-5) ; les contraintes élastiques freinent alors le processus de formation des chaînes, jusqu'à ce que le taux de polymère soit devenu assez élevé pour provoquer une diminution significative du paramètre b du réseau moyen ; les contraintes se relaxent alors et, ce, d'autant plus rapidement que le taux de conversion augmente plus vite : c'est l'effet d'avalanche responsable de la zone autocatalytique.

R.H. Baughman a proposé un modèle cinétique qui rend bien compte de cet effet (I.15). Le défaut de ce modèle, fondé sur des considérations d'élasticité, est de ne fournir aucune explication microscopique de la réaction. En particulier, la longueur des chaînes formées au cours de la réaction est un



U: énergie potentielle des molécules représentées
X: coordonnée de déplacement des molécules

Fig. I-6 : schématisation des mécanismes de réaction de polymérisation du P.T.S.

problème très discuté. Par microscopie électronique, R. Mondong estime une longueur de 5 µm dans la zone autocatalytique (I.16). Dans la zone d'induction, la seule estimation directe a été effectuée par diffusion des rayons X par P. Robin (I.5) : il trouve une longueur de 200 Å environ.

Nous voyons donc que, bien que le mécanisme de polymérisation du PTS ait été très bien étudié, certains points restent obscurs : longueur des chaînes formées dans la zone d'induction (variation en fonction du taux de polymère, fonction de distribution des longueurs, ...), structure électronique de ces chaînes.

Le TSHD présente en outre, à 206 K, une transition structurale vers une phase modulée incommensurable qui se transforme, à 163 K, en une surstructure commensurable (I.17). Ces transitions font intervenir des minimes différences d'énergie libre et des effets de désorientation des groupes latéraux : elles n'ont donc rien à voir avec la polymérisation qui fait intervenir les carbones centraux et est très énergétique. Par contre, le degré d'avancement de la polymérisation joue de façon dramatique sur le diagramme de phase du PTS (I.15).

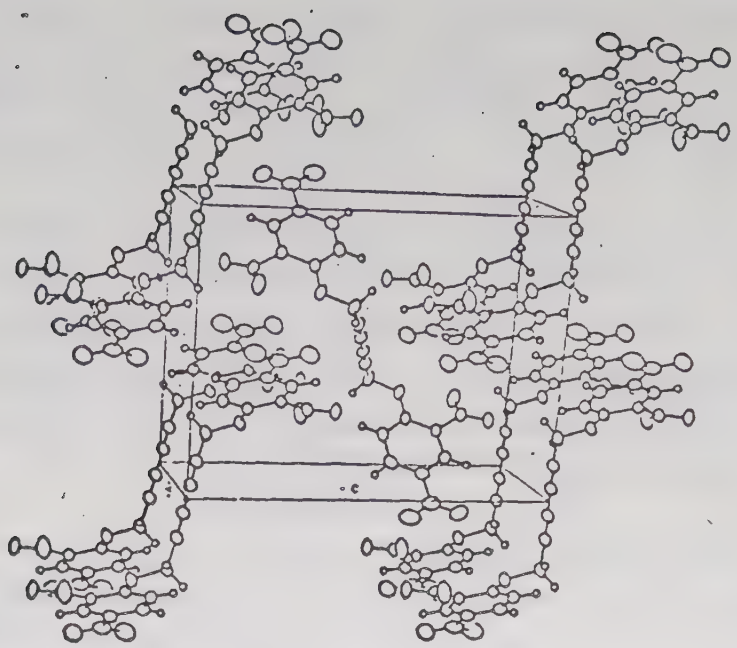
III. PROPRIETES DU BIS(DINITRO-2,4 PHENOXY)HEXADIYNE 2,4

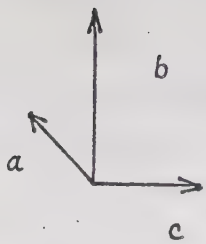
(Pour ce diacétylène : R = R' = - CH_2 - - NO_2)

Ce composé porte l'abréviation générale DNP ; dans le cas de DNP polymère, nous utiliserons poly(DNP).

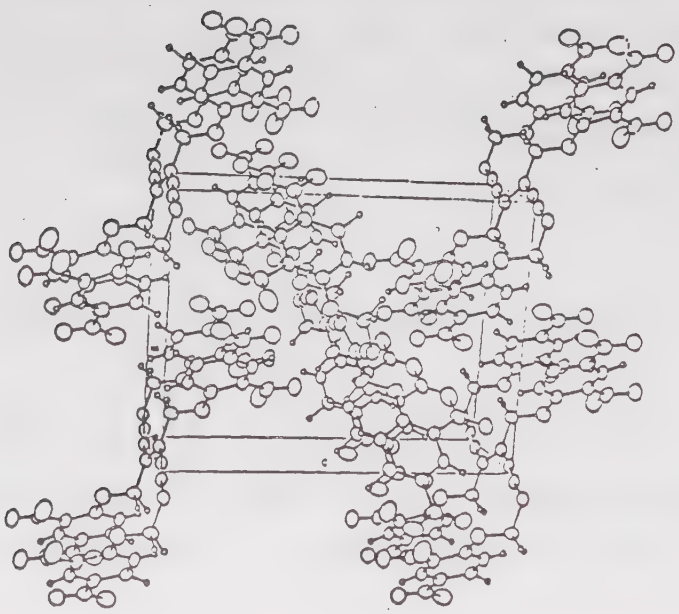
- Données cristallographiques (I.18)

La figure I-7 représente les cellules unités du monomère et du polymère : les chaînes polymères sont orientées selon l'axe $\vec{a}$ et nous remarquons que, de même que pour le PTS, l'orientation des groupes latéraux varie très peu avec la polymérisation, grâce à l'articulation - CH_2 - .





a)- D.N.P. monomère



b)- D.N.P. polymère

Fig. I-7

	Groupe d'espace	Z	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°
Monomère	$P2_1/_n$	2	5,194	11,942	14,745	98,45
Polymère	$P2_1/_n$	2	4,930	11,977	14,877	95,09

Tableau III

- Structure électronique de la chaîne polymère

La structure du polymère a été résolue et nous donnons, dans le tableau IV, les longueurs des liaisons carbone-carbone le long de la chaîne. Les résultats concernant un autre poly (diacétylène) poly (TCDU) [R = R' = $-(CH_2)_4 - O - CO - NH - \varphi$] ont été inclus : celui-ci est considéré par la plupart des auteurs comme un bon représentant de structure butatriène ; nous en reparlerons dans notre étude.
La numérotation des atomes est la même que celle du PTS.

	Acétylène idéale (I.7)	DNP (I.16)	TCDU (I.7)	Butatriène idéale (I.7)
C(1)-C(1) (Å)	1,34	1,47	1,46	1,48
C(1)-C(2) (Å)	1,45	1,41	1,38	1,35
C(2)-C(2) (Å)	1,20	1,20	1,17	1,26
Paramètre des chaînes (Å)	4,91	4,93	4,91	4,87

Tableau IV

Nous voyons donc que DNP et TCDU polymères ont des longueurs de liaisons assez voisines ; l'assignation d'une structure précise est plus difficile que pour PTS ; l'indication la plus

forte est la longueur de la liaison C(1)-C(1), c'est-à-dire la liaison entre unités polymères qui montre clairement l'existence d'une liaison simple et non double. Ce point reste donc à préciser.

- Polymérisation

Le DNP polymérise totalement thermiquement, très lentement et incomplètement sous rayonnement UV ; d'après G.F. Lipscomb, il ne semble pas polymériser sous rayons X à température ambiante. Nous avons en fait constaté une très légère polymérisation sous faisceau. En outre,un cristal irradié, puis réchauffé, polymérise très rapidement.

Nous avons travaillé à 130°C, température qui permet d'obtenir en 16 heures un cristal de polymère ; au-delà de 145°C, le cristal commence légèrement à se décomposer.

La cinétique de polymérisation thermique du DNP a été étudiée beaucoup plus succinctement que celle du PTS (I.18) : nous ne disposions pas d'une courbe de conversion complète. On distingue d'après G.F. Lipscomb deux zones, de même que pour PTS :

- une zone de polymérisation lente, s'étendant jusqu'à 12 % de conversion environ, d'énergie d'activation : E_A(lente) = 33,4±0,7 kcal/mole ;
- une zone de polymérisation rapide au-delà de 12 %, d'énergie d'activation E_A (rapide) = 31,6±1,5 kcal/mole, peu différente de E_A (lente).

On remarque que ces énergies d'activation sont nettement plus élevées que celles du PTS.

La chaleur dégagée par la réaction est de : ΔH = 32,2±1,5 kcal/mole, valeur très voisine de celle du PTS.

Après ou en fin de polymérisation, apparaît un changement de phase qui semble être une désorientation du cristal : les taches de Bragg sont remplacées par des traînées (I.18). La chaleur dégagée par cette désorientation vaut ΔH = 4,5±0,6kcal/mole ; à 130°C, ce processus peut intervenir entre 90 % et 100 %

de conversion ; il est gelé à température ambiante. Aucune étude détaillée de cette transformation structurale n'a été effectuée.

Nous voyons donc que de nombreux points restent à préciser ou même à explorer : structure électronique des chaînes, cinétique exacte de réaction, transition de désorientation et, enfin, mécanisme de polymérisation sur lequel rien n'a été fait.

IV. BUTS DE L'ETUDE

Nous avons basé notre étude sur une comparaison des réactions de polymérisation de PTS et DNP ; une mise en parallèle de ces deux composés nous a semblé d'autant plus importante que les structures électroniques des chaînes formées dans les deux cas semblent différentes.

Notre attention s'est tout particulièrement portée sur les points signalés comme obscurs : structure électronique des chaînes, mécanisme de la réaction, notamment dans la zone d'induction, processus de désorientation propre au DNP.

Le chapitre II décrit la synthèse et la croissance des cristaux de monomère.

Le chapitre III présente les techniques expérimentales utilisées.

Le chapitre IV est consacré à la structure électronique des chaînes polymères.

Le chapitre V est une comparaison des cinétiques de réaction.

Le chapitre VI est une étude des mécanismes de réaction.

Le chapitre VII est consacré au processus de désorientation du poly(DNP).

Un appendice traitant de la diffusion des rayons X par un cristal partiellement polymérisé a été adjoint.

C H A P I T R E II

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les réactions utilisées sont simples, mais demandent certaines précautions de mise en oeuvre, les produits formés pouvant être sensibles à la lumière ou à la chaleur ; de plus, la qualité des cristaux de monomère dépend de la pureté des constituants : une purification poussée est donc nécessaire.

I. REACTIONS UTILISEES

a/ - TSHD

La synthèse du bis(p-toluène sulfonate) d'hexadiyne-2,4 diol-1,6 s'effectue par estérification complète de l'hexadiyne-2,4 diol-1,6 (1) par le chlorure de tosyle (2) selon la réaction :

$$HO\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}OH + 2\ C\ell\text{-}SO_2\text{-}\varphi\text{-}CH_3 \xrightarrow{2\ KOH} 2\ KC\ell + 2\ H_2O +$$

(1) (2)

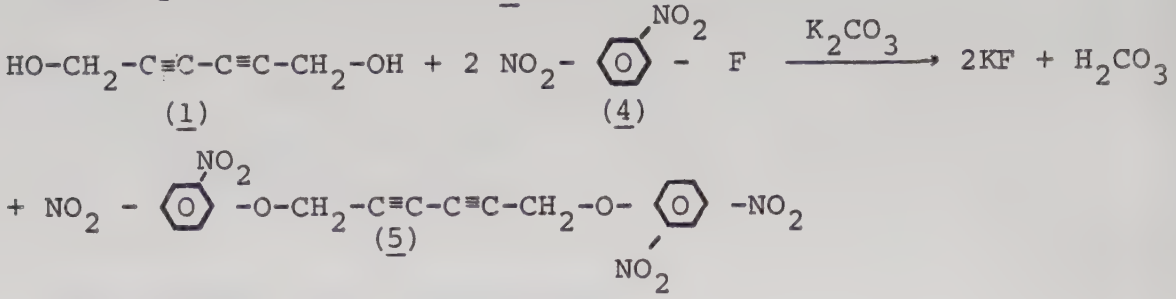
$$CH_3\text{-}\varphi\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}\varphi\text{-}CH_3$$

(3)

b/ - DNP

La synthèse du bis(dinitro-2,4 phenoxy) hexadiyne-2,4 (5) s'effectue par une réaction de substitution aromatique

nucléophile entre le fluoro-1 dinitro-2,4 benzène (4) et l'hexadiyne-2,4 diol-1,6 (1) :



II. PURIFICATION DES PRODUITS DE DEPART

a) Solvants

Des solvants de qualité "pour analyse" ont été directement utilisés.

b) Hexadiyne-2,4 diol-1,6 : (K and K)

Ce diacétylène polymérise lentement à la lumière et à chaud ; il doit donc être conservé à froid dans l'obscurité ; il a été purifié par deux recristallisations dans le toluène.

c) Chlorure de tosyle : (Merck)

Il a été purifié par une première recristallisation dans le toluène, suivie d'une recristallisation dans le n-hexane.

d) Fluoro-1 dinitro-2,4 benzène : (Prolabo)

C'est un solide mou, fondant à 25°C ; il a été utilisé sans autre purification.

III. SYNTHESE & PURIFICATION DES MONOMERES

a) TSHD : (II·1)

11 g d'hexadiyne diol (1) et 42 g de chlorure de tosyle (2) sont dissouts dans 200 ml de tétrahydrofurane et le mélange refroidit à 5°C. Le mélange étant agité, on ajoute en une demi-heure une solution froide de potasse (13 g de

potasse dans 40 ml d'eau) ; l'agitation est maintenue encore une heure à 5°C après la fin de l'addition.

- Précipitation

Les cristaux de TSHD étant sensibles à la lumière et à la chaleur, les différentes opérations seront réalisées à froid, dans l'obscurité.

Le TSHD formé est précipité en versant la solution dans un litre d'eau froide (0°C) ; le précipité est filtré, lavé au méthanol et séché.

- Purification

Le produit a été purifié par des recristallisations lentes à froid : un non-solvant du TSHD est versé goutte à goutte dans une solution refroidie de TSHD dans un de ses solvants. Nous avons successivement utilisé les couples solvant, non-solvant suivants :

. dichlorométhane,méthanol,
. acétate d'éthyl,éthanol,
. acétone,n-hexane.

On obtient, après purification, 18 g de TSHD, soit un rendement de 30 % environ.

b) DNP : (II.2)

1,1 g d'hexadiyne diol (1) sont dissous dans 15 ml d'acétone ; 2,8 g de K_2CO_3 sont ajoutés*. On fait fondre 3,8 g de dinitrofluorobenzène (4) que l'on ajoute goutte à goutte à la solution, sans agitation ; le dinitrofluorobenzène reste facilement en surfusion et peut être manipulé liquide à température ambiante. La solution est alors agitée 12 heures environ à température ambiante.

---

* Dans la référence II.2, la quantité de K_2CO_3 utilisée dans la préparation du DNP est beaucoup trop faible et conduit à de mauvais rendements. Nous avons utilisé dans notre préparation le carbonate de potassium et l'hexadiyne diol en quantités équimoléculaires.

- Précipitation

Les cristaux de DNP sont pratiquement insensibles à la lumière et à la chaleur et ne demandent donc pas de précautions particulières. On précipite le DNP formé en versant la solution dans un litre d'eau ; le précipité est filtré, lavé au méthanol et séché à chaud (100°C) sous vide.

- Purification

Le problème posé par le DNP est sa faible solubilité dans la plupart des solvants organiques communs. Il a été purifié par quatre recristallisations à chaud dans le dioxane et le nitrométhane. On obtient après purification 1,8 g de DNP, soit un rendement de 37 % environ.

IV. CROISSANCE DES CRISTAUX DE MONOMERES

a/ - TSHD

La croissance des cristaux de TSHD s'effectue avec l'appareillage décrit par P. Robin (I.5) et schématisé fig III-1-a, par évaporation contrôlée d'une solution refroidie de TSHD dans de l'acétone, dans l'obscurité ; la taille des cristaux obtenus est fixée par la vitesse d'évaporation (débit d'azote).

Remarques :

. une bonne stabilité mécanique et thermique est nécessaire
. l'acétone utilisée doit être rigoureusement anhydre.

On obtient, en partant d'une solution de 10 g de TSHD, dans 25 ml d'acétone, des cristaux de 0,6 x 0,4 x 0,1 cm^3 environ, en une semaine, avec un débit d'azote de 1 bulle toutes les 5 secondes.

b/ - DNP

Le DNP ne possède pas de bon solvant à température ambiante ; par contre, il cristallise facilement et n'est sensible ni à la lumière, ni à la chaleur ($\theta < 110°C$).

Nous avons effectué la cristallisation du DNP par refroidissement lent d'une solution de DNP dans du nitrométhane, grâce à l'appareillage décrit fig II-1-b.

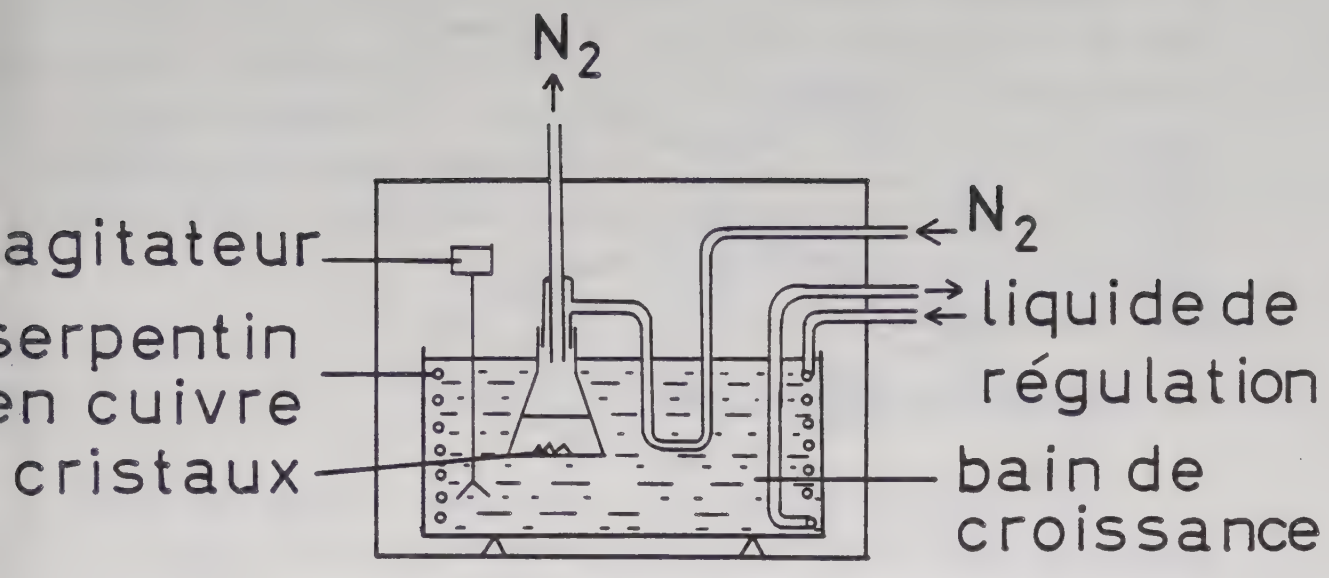


Fig. II-1-a

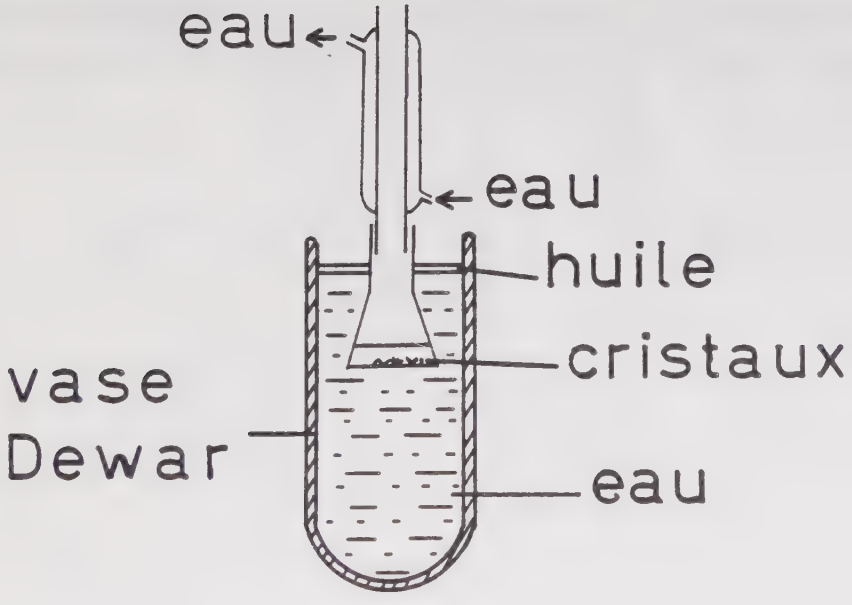


Fig. II-1-b

Fig. II-1-a et b : techniques de cristallisation des monomères

2 g de DNP sont dissous à chaud (90°C) dans 30 ml de nitrométhane environ. L'eau du vase de Dewar est portée à 90°C et la solution versée dans l'erlenmeyer (fig II-1-b). La colonne sert à condenser les vapeurs de nitrométhane (le nitrométhane est de toute façon peu volatil). La couche d'huile empêche l'évaporation de l'eau et ralentit donc son refroidissement. On obtient en trois jours des cristaux en forme d'aiguille de 0,5 x 0,15 x 0,03 cm^3 environ.

V. PRESENTATION DES CRISTAUX

a/ - TSHD

Les cristaux de TSHD sont rose pâle, couleur due à une faible polymérisation (<< 1 %) durant la cristallisation ; ils se clivent facilement selon le plan (100) et assez facilement selon le plan (001) (voir fig II-2).

b/ - DNP

Les cristaux de DNP sont jaunes ; aucune trace de polymérisation n'est détectable par absorption optique. Ils ont l'aspect indiqué fig II-2 et ont été utilisés tels quels.

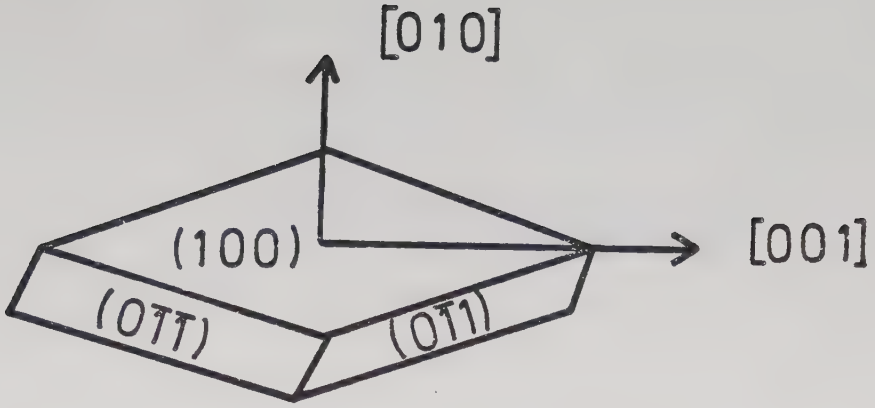


Schéma des faces d'un cristal de TSHD

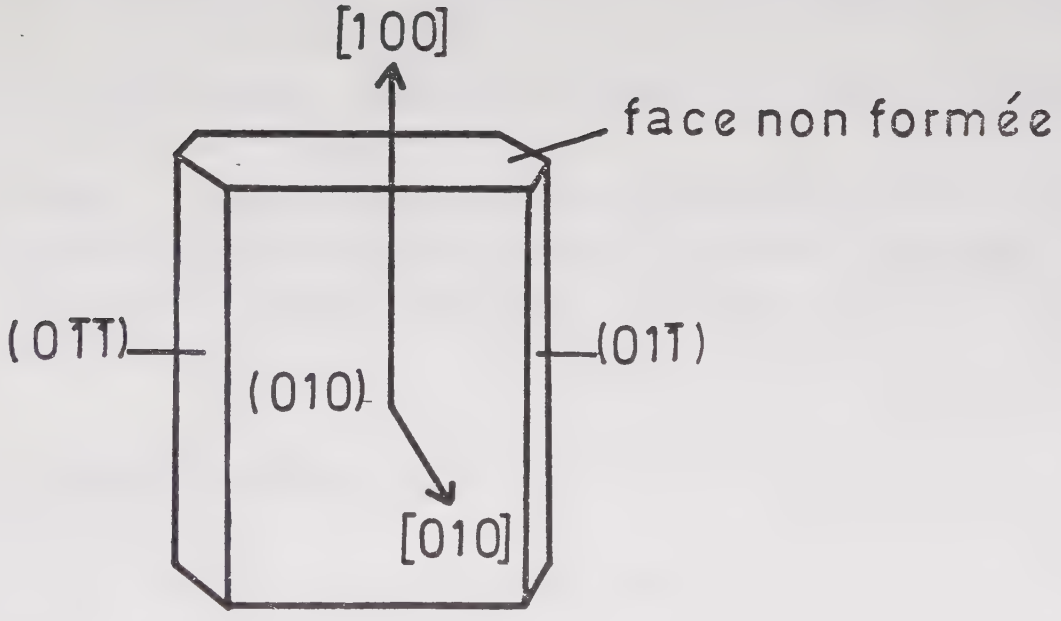


Schéma des faces d'un cristal de DNP

Fig. II-2 : aspects des cristaux de monomère

C H A P I T R E III

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Nous avons été amenés à utiliser, outre la diffusion des rayons X, deux autres techniques expérimentales, afin de compléter notre étude :

- l'analyse thermique différentielle, bien adaptée à l'étude des cinétiques de réaction,
- la spectroscopie, soit par réflexion, soit par transmission (visible, U.V. proche) ,

qui nous a permis de préciser certains points relatifs à la structure électronique des chaînes polymères. Nous commencerons par décrire ces deux techniques, pour finir avec la diffusion des rayons X.

I. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

a/ - Principe

Cette technique consiste à mesurer la différence de température ΔT entre l'échantillon étudié et une référence soumise à la même loi d'échauffement ; les réactions chimiques s'accompagnent de phénomènes calorifiques, endo ou exothermiques et la température de l'échantillon s'écarte de la loi de chauffe imposée par le four. La figure III-1 illustre le montage utilisé : l'appareil est un Mettler 2000 permettant une gamme de température de - 170°C à 550°C. Le thermocouple convertit la différence de température ΔT en un signal électrique qui, amplifié, constitue le signal d'A.T.D. : $\Delta U = S\ \Delta T$ ou S est la sensibilité de la sonde et vaut pour l'appareillage utilisé environ 100 µV/°C.

Soit : T_F : la température du four
T_E : la température de l'échantillon
T_R : la température de la référence
R : la résistance thermique des creusets
C_E : la capacité calorifique de l'échantillon
C_R : la capacité calorifique des creusets.

Nous pouvons écrire :

- pour la référence : $\frac{1}{R}(T_F - T_R) = C_R \frac{dT_R}{dt}$ loi "d'Ohm" de la chaleur

- pour l'échantillon : $\frac{1}{R}(T_F - T_E) + \frac{dh}{dt} = (C_R + C_E) \frac{dT_E}{dt}$

où $\frac{dh}{dt}$ est la chaleur instantanée dégagée par l'échantillon lors de la réaction.

On en déduit par différence :

$$\frac{1}{R}(T_R - T_E) + \frac{dh}{dt} = (C_R + C_E) \frac{d}{dt}(T_E - T_R) + C_E \frac{dT_R}{dt}$$

en posant : $T_E - T_R = \Delta T$, nous avons :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{R} \Delta T + (C_R + C_E) \frac{d\Delta T}{dt} + C_E \frac{dT_R}{dt}$$

Or : $\frac{dT_R}{dt} = \frac{dT_F}{dt}$ = constante (voir "*cas pratiques*") : le dernier terme provoque donc un décalage constant de la ligne de base au cours de toute la manipulation : on l'élimine donc en prenant la ligne de base expérimentale qui l'incorpore :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{R} \Delta T + (C_R + C_E) \frac{d\Delta T}{dt}$$

Le signal d'A.T.D. : ΔU, valant $\Delta U = S.\Delta T$, on obtient donc :

$$\boxed{\frac{dh}{dt} = \frac{1}{E} (\Delta U + \tau \frac{d\Delta U}{dt})}$$

avec :

$E = R.S.$: sensibilité calorifique de l'appareil

et

$\tau = (C_E + C_R).R$: facteur de correction

Le facteur E se détermine expérimentalement grâce à une transformation connue (fusion de l'indium généralement).

La masse du creuset (45 mg) étant nettement plus grande que celle de l'échantillon, on néglige souvent C_E : τ vaut alors 12 secondes environ.

c/ - Cas pratiques

Deux cas peuvent se présenter :

- a) on fait varier la température du four : $dT_F/dt \neq 0$ (vitesse de chauffe). Pratiquement, on monte en température à vitesse constante : cette manipulation permet de mesurer la chaleur totale de réaction. La réaction étudiée démarre à l'instant t_1 et se termine à l'instant t_2 (voir fig III-2-a).

Dans ce cas :

$$\Delta H \text{ (réaction)} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dh}{dt}\, dt = \frac{1}{E} \int_{t_1}^{t_2} \Delta U\, dt + \frac{\tau}{E} \int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta U}{dt}\, dt$$

Le second terme est nul :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{d\Delta U}{dt}\, dt = [\Delta U]_{t_1}^{t_2} = 0 \quad \text{(voir fig III-2-a)}$$

$$\text{donc : } \Delta H \text{ (réaction)} = \frac{1}{E} \int_{t_1}^{t_2} \Delta U\, dt = \frac{1}{E} \text{ (aire sous la courbe)}$$

- b) la température du four est maintenue constante : $dT_F/dt = 0$. Nous avons toujours étudié des réactions assez lentes pour que le signal d'A.T.D. varie très peu sur un intervalle de temps de l'ordre de τ (12 s) : le second terme est alors négligeable (au maximum de l'ordre de 1 %). Dans ce cas : $\frac{dh}{dt} = \frac{1}{E} \Delta U$.

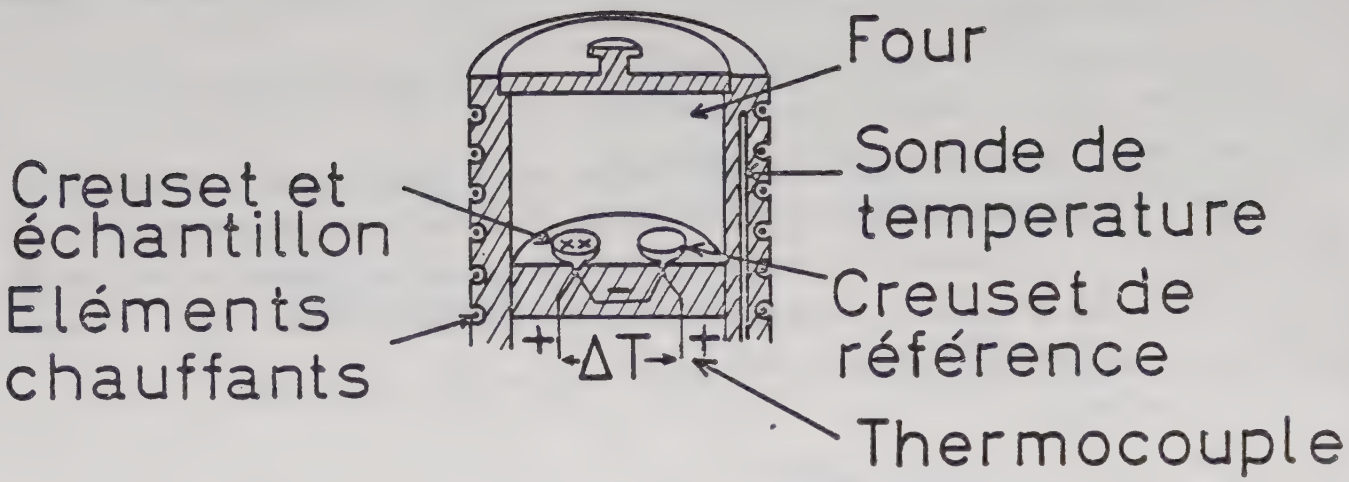


Fig. III-1 : montage utilisé pour l'analyse thermique différentielle.

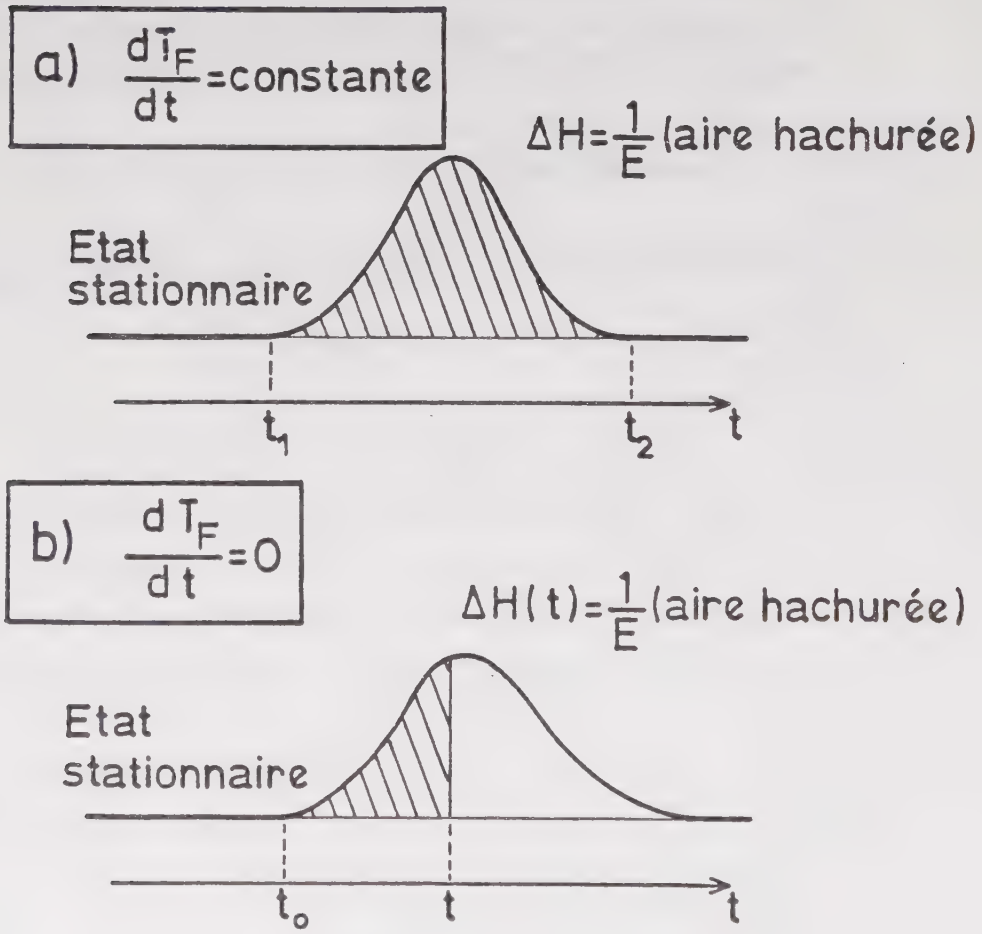


Fig. III-2 : illustration des cas pratiques rencontrés en A.T.D.

La chaleur partielle dégagée jusqu'à l'instant t vaut alors :

$$\Delta H(t) = \frac{1}{E} \int_{t_o}^{t} \Delta U \, dt = \frac{1}{E} \quad \text{(aire sous la courbe à l'instant t)}$$

(voir figure III-2-b)

II. SPECTROSCOPIE VISIBLE & U.V.

a) - Principe

Nous avons effectué deux types de manipulations : soit de la spectroscopie par transmission, soit de la spectroscopie par réflexion. Le spectrographe utilisé est un CARY 219 à transmission (Varian), dont la gamme de mesures s'étend de 187 nm à 875 nm. Nous avons donc dû adapter cet appareil pour la spectroscopie par réflexion.

b) - Montage utilisé en spectroscopie par réflexion

Le dispositif décrit figure III-3-a a été placé dans le faisceau de mesure. Les miroirs sont aluminisés extérieurement pour permettre la spectroscopie U.V. : la courbe de réflectivité de cet ensemble en fonction de la longueur d'onde est donnée figure III-3-b ; une correction automatique est possible au-dessus de 240 nm environ (la courbe a été déterminée expérimentalement et normalisée sur les données de travaux antérieurs (III.2)). Les faces cristallines utilisées peuvent être très petites : $\sim 4 \times 1$ mm^2. Par contre, les mesures de réflectivité sont relatives.

III. DIFFUSION DES RAYONS X

Nous avons essentiellement utilisé deux méthodes photographiques pour enregistrer le faisceau diffusé :

- la méthode de précession,
- la méthode dite de Laue monochromatique ;

(quelques clichés de cristal tournant ont en outre été adjoints à cette étude).

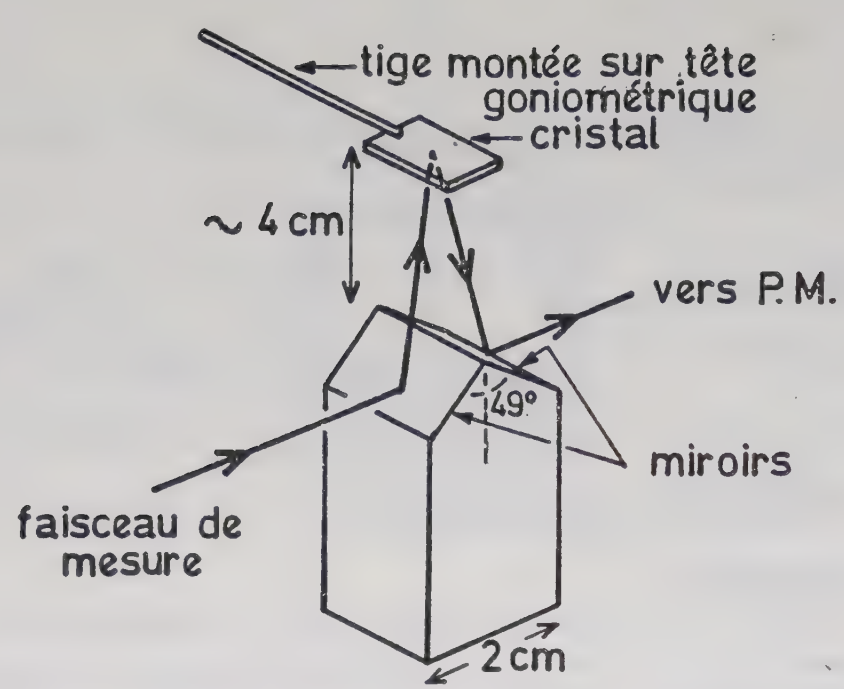


Fig. III-3-a montage de réflexion

Fig. III-3 : schéma et caractéristiques du montage de réflexion.

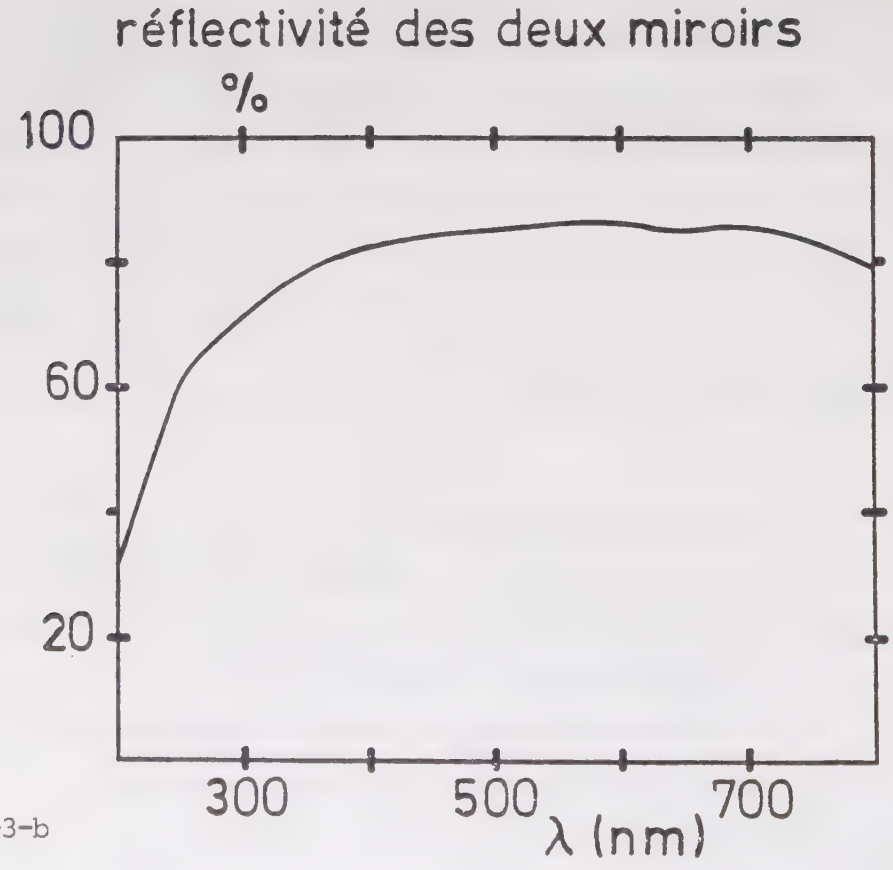


Fig. III-3-b

Le DNP est pratiquement insensible aux rayons X à température ambiante et peut donc être étudié à cette température ; le PTS polymérise par contre rapidement sous faisceau à température ambiante et est donc plus délicat à manipuler. Nous avons pu en fait déterminer que ce composé polymérisait sous faisceau de rayons X pour des températures supérieures à 90 K (voir chapitre VI).

a) - Montages utilisés

Précession

L'appareil utilisé est une précession Hüber. L'orientation des cristaux a été effectuée optiquement, grâce au dispositif à croix de Malte dont est muni l'appareil (I.5) : en effet, le PTS polymérisant rapidement sous faisceau, il était impossible d'effectuer des clichés de réglage. La précession de l'orientation optique est tout à fait satisfaisante ; tous nos clichés ont été effectués à température ambiante.

Laue monochromatique

- Dans le cas du PTS, nous avons utilisé le montage à froid décrit ailleurs (I.5) ; afin d'éviter toute polymérisation sur des échantillons monomères ou accroissement de polymérisation sur des échantillons partiellement polymérisés, nous avons travaillé à 20 K environ.

- Dans le cas du DNP, nous avons pu travailler à température ambiante avec un montage UNICAM ; l'ensemble était placé sous vide pour éviter la diffusion de l'air.

b) - Sources & Monochromateurs

Précession

L'appareil a été monté sur un générateur à anode tournante RU200 ; avec une anode en cuivre (λ = 1,54 Å) nous avons essentiellement utilisé deux foyers :

- un microfoyer (0,1 x 1 mm^2), sous une puissance de 40 kV x 30 mA. Le faisceau allie alors une bonne résolution (0,014$Å^{-1}$ de demi largeur à mi-hauteur, sur une réflexion de Bragg après

un collimateur de 0,3 mm avec la convention $a.a^* = 2\pi$) à une intensité correcte ; un tel foyer a été utilisé pour nos mesures de paramètres cristallins ;

- un foyer standard (0,5 x 1 mm^2), sous une puissance de 50 kV x 200 mA ; la résolution est alors sacrifiée au profit d'un fort gain en intensité. Nous avons utilisé ce foyer pour des mesures de diffusion diffuse.

Le monochromateur était un cristal de graphite pyrolitique doublement courbé (I.5) : le faisceau est alors focalisé sur la plaque photographique.

Laue monochromatique

- Montage à froid : nous nous sommes servis d'un générateur PHILIPS PW 1010 de 800 W de puissance ; le tube au cuivre utilisé était à foyer fin (8 x 0,4 mm^2). Le monochromateur était identique à celui utilisé en précession.

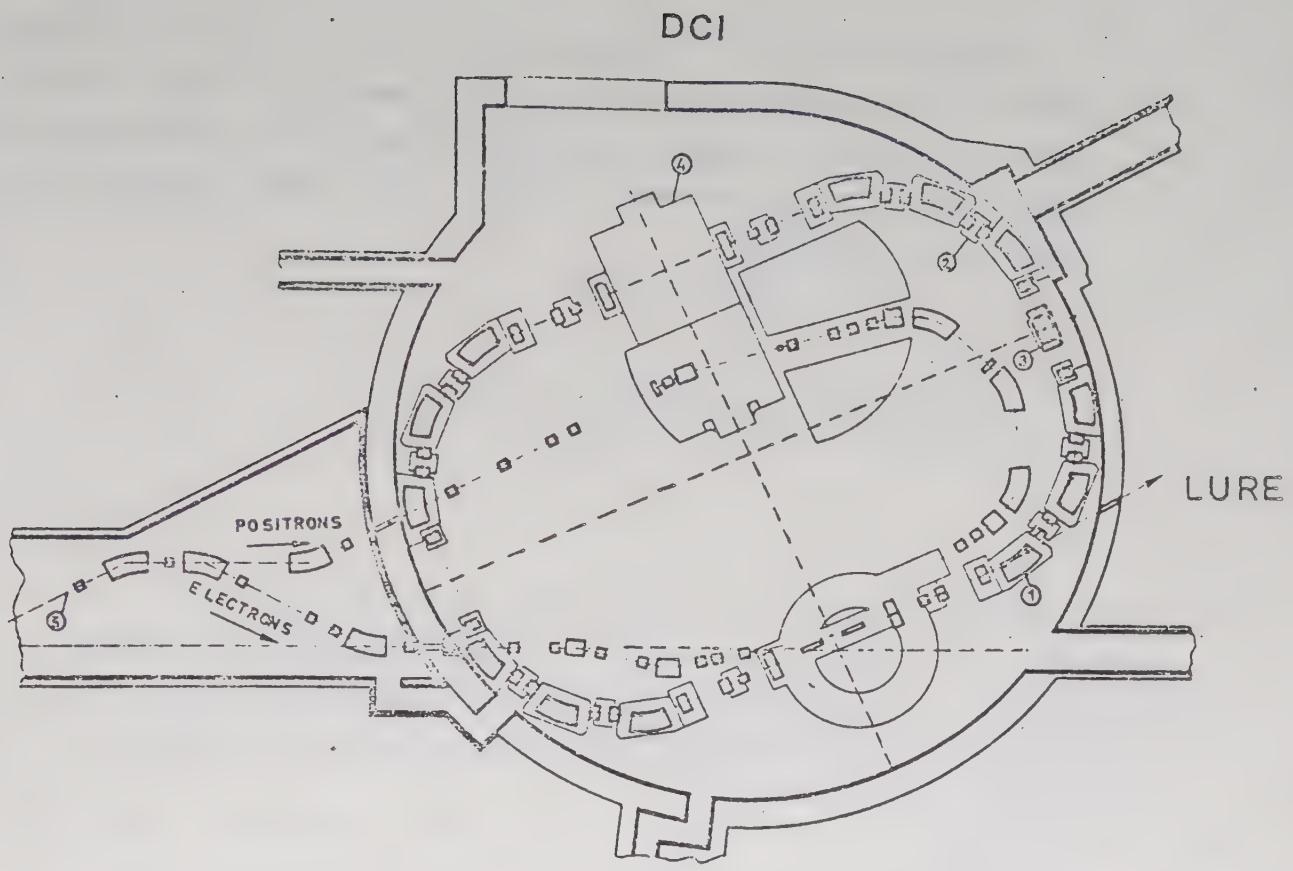
- Montage avec UNICAM : les clichés ont été effectués en utilisant le rayonnement synchrotron fourni par LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) ; nous avons utilisé le monochromateur au germanium à simple courbure mis au point par D. LE FUR et S. MEGTERT : il peut fournir une longueur d'onde située entre 1 Å et 2 Å environ.

La figure III-4 indique la position de LURE par rapport au double anneau de collisions DCI.

Le faisceau délivré par LURE est caractérisé par :

- une très faible ouverture angulaire : pour une énergie des électrons en orbite de 1,8 GeV et une longueur d'onde λ = 1,6Å, ψ = 0,36 mrad ; θ est fixé à 20 mrad environ (fig III-4) ;
- une très forte intensité : on estime que l'intensité d'une telle source est environ 20 fois plus grande que celle d'un générateur à anode tournante, valeur estimée par des comparaisons de temps de pose dans les deux cas.

Nous avons obtenu après collimation (collimateur de 0,2 mm) une résolution de 0,006 $Å^{-1}$ sur l'UNICAM à LURE, à comparer avec

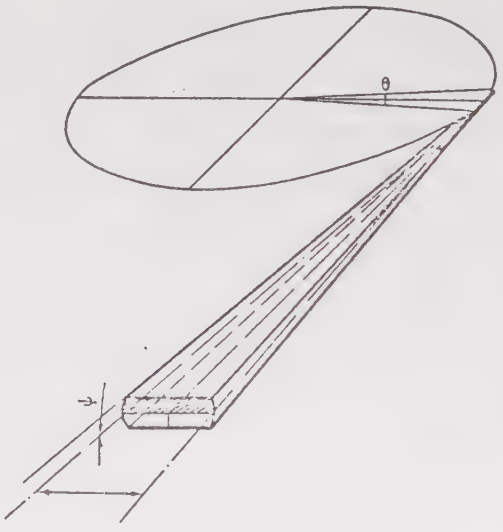


Projection horizontale de DCI. (1) : *aimants*; (2) : *quadrupôles et hexapôles*; (3) : *cavité radiofréquence*; (4) : *section expérimentale où se croiseront les faisceaux des deux anneaux*; (5) : *dispositif d'injection. La direction de sortie du rayonnement utilisé par L. U. R. E. est indiquée par une flèche.*

Fig. III-4 : le faisceau de L.U.R.E.
caractéristiques du faisceau pour une énergie de 1,8 GeV et une longueur d'onde de 1,6 Å:

θ = 20 mrad

ψ = 0,36 mrad



Caractéristiques géométriques du rayonnement émis par un électron accéléré circulairement. L'angle d'émission ψ caractérise la divergence verticale du rayonnement.

la valeur de 0,014 $\mathring{A}^{-1}$ obtenue soit avec l'anode tournante munie d'un microfoyer, soit avec le montage fixe à froid. En outre, la très forte intensité disponible permettrait une collimation plus poussée, ce qui n'est guère possible sur les montages classiques.

C H A P I T R E IV

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CHAINES

Le problème de la structure électronique des chaînes polymères a été abordé en introduction, et nous avons vu que, d'après les études de longueurs des liaisons carbone-carbone, le poly(TS) pouvait être bien représenté par une structure de type "acétylène" ($\neq C(R) - C \equiv C - C(R) \neq$) et le poly(DNP) pur par une structure de type butatriène ($\leftarrow C(R) = C = C = C(R) \rightarrow$).

Une question actuellement très discutée est la correspondance entre la structure électronique d'une chaîne et son spectre visible. Aucune preuve définitive d'une telle correspondance n'existe ; il était donc intéressant de pouvoir comparer le spectre visible du poly(DNP) à celui du poly(TS) et d'un autre poly(diacétylène) : poly(TCDU) que nous avons présenté en introduction et qui semble être bien représenté par une structure de type "butatriène". Ces résultats nous seront de plus utiles dans le chapitre VII.

I. SPECTROSCOPIE PAR REFLEXION

Comme un certain nombre de cristaux moléculaires, les poly(diacétylènes) présentent dans le visible des coefficients

de réflexion élevés, allant jusqu'à 40-50 %, ce qui leur confère un aspect "quasi-métallique". Cette propriété est attribuée à la formation d'excitons le long des chaînes (IV.1).

Il a donc été nécessaire de travailler en spectroscopie par réflexion, les coefficients d'absorption étant énormes ($\alpha < 10^5$ cm^{-1}). Il existe en fait une technique très particulière permettant de travailler en transmission : cette technique sera discutée et analysée dans le chapitre VI. Elle est de toute façon beaucoup moins propre que la spectroscopie par réflexion.

Les spectres ont été enregistrés en incidence quasi-normale (4°), à température ambiante, et en lumière polarisée parallèlement aux chaînes ; les coefficients de réflexion en lumière perpendiculaire aux chaînes sont faibles et sans structure marquée.

Nous avons utilisé les faces cristallines suivantes :
- face (100) pour le poly(TS),
- face (010) pour le poly(DNP).

II. RESULTATS

a/ - Poly(TS)

Le poly(TS) présente un éclat "quasi-métallique" doré ; son spectre de réflexion est tracé fig IV-1 : il correspond tout à fait aux données des travaux antérieurs ; on y distingue :

. un pic principal centré à 618 nm (d'énergie $\hbar\omega_o$ = 2,01 eV = 16 200cm^{-1}): il est responsable de l'éclat doré du cristal, et est attribué à une transition de nature excitonique ;

. aux longueurs d'onde inférieures, une série de pics secondaires, attribués au couplage de la transition principale à 2,01 eV avec les modes de vibration de la chaîne polymère, suivant le schéma :

photon ($\hbar\omega$) → exciton ($\hbar\omega_o$) + phonon ($\hbar\omega_{ph} = \hbar\omega - \hbar\omega_o$)

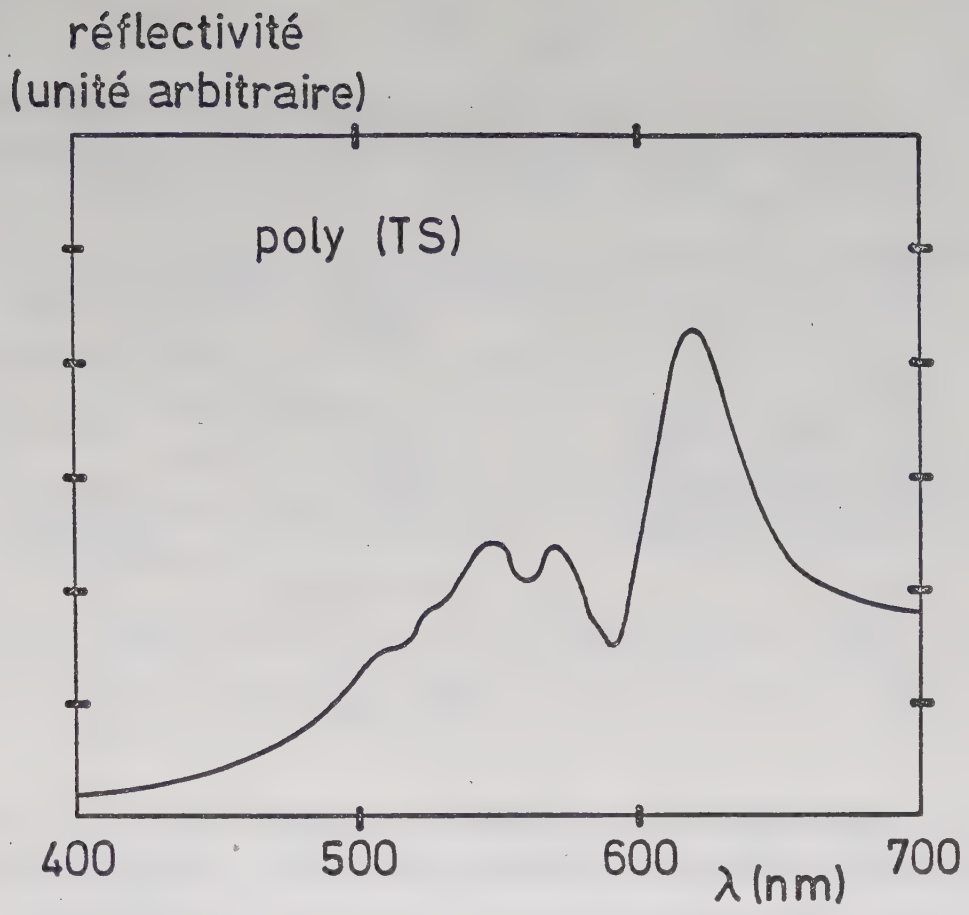


Fig. IV-1 : spectre de réflexion du poly(T.S.)

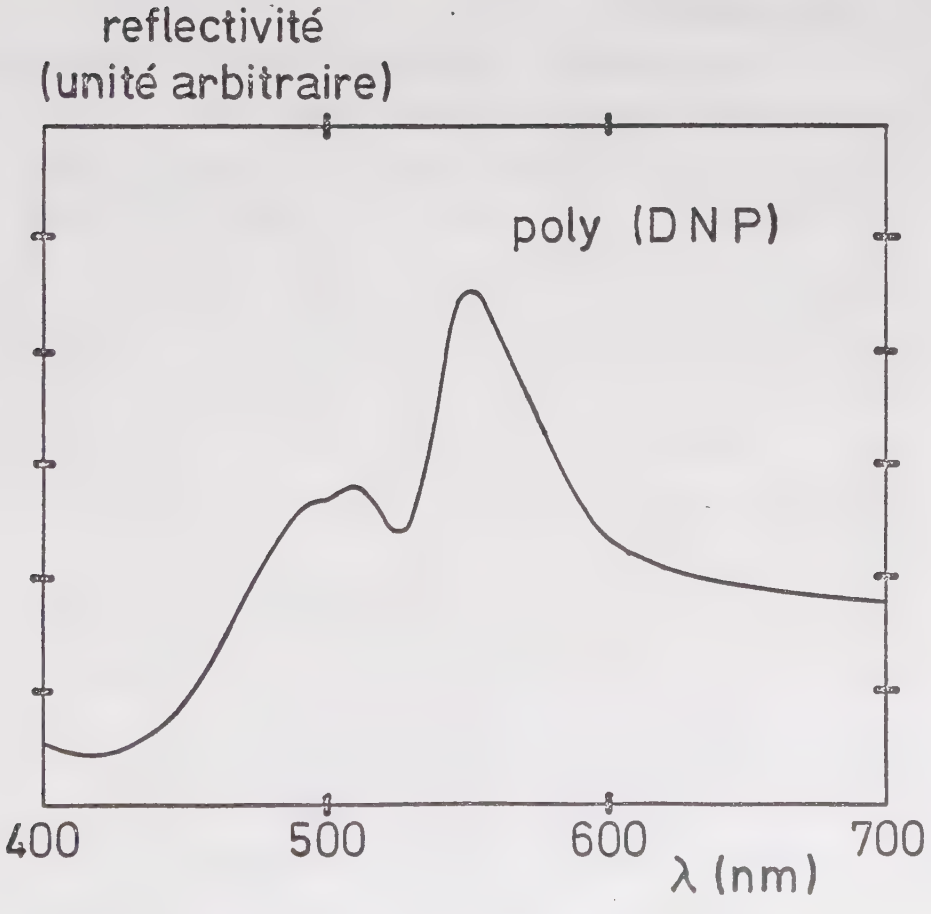


Fig. IV-2 : spectre de réflexion du poly(D.N.P.)

Le tableau I permet une comparaison des fréquences déduites du spectre optique avec celles obtenues par effet Raman.

Pic secondaire	$\hbar\omega_{ph}$	Fréq. Raman (IV.2)
568nm-17600cm^{-1}	1 400 cm^{-1}	1 487 cm^{-1}
548nm-18250cm^{-1}	2 050 cm^{-1}	2 088 cm^{-1}
509nm-19650cm^{-1}	3 450 cm^{-1}= 1400+2050cm^{-1}	3 575 cm^{-1}

Tableau I

Nous voyons que l'accord est bon ; il faudrait de toutes façons travailler à froid pour avoir une meilleure précision sur la position des pics : elle a été repérée ici à un nanomètre près environ.

b/ - Poly(DNP)

Le poly(DNP) présente un éclat "quasi-métallique" vert. Son spectre de réflexion est donné fig IV-2. Il comporte :

- un pic central centré à 550 nm (d'énergie $\hbar\omega_{po}$ = 2,26 eV = 18 200 cm^{-1}), responsable de l'éclat vert des cristaux ;
- une partie vibrationnelle, moins structurée que celle du poly(TS), et formée d'un pic secondaire à 508 nm (19 700cm^{-1}- suivi d'un épaulement à 494 nm environ (20 240 cm^{-1}).

Aucune étude Raman n'a encore été effectuée sur le poly(DNP) ; le tableau II donne les fréquences de vibration déduites du spectre optique.

Tableau II

Pic secondaire	$\hbar\omega_{ph}$
508 nm - 19 700 cm^{-1}	1 500 cm^{-1}
494 nm - 20 240 cm^{-1}	2 040 cm^{-1}

Nous verrons que le poly(DNP) monocristallin se désoriente par chauffage (chapitre VII), sans que son spectre de réflexion soit beaucoup affecté.

c/ - Poly(TCDU)

Nous ne disposions pas de cristaux de poly(TCDU) et le spectre présenté fig IV-3 provient d'une publication (IV.3) ; il comporte :

- un pic principal centré à 532 nm ($\hbar\omega_o$ = 2,33 eV = 18 800cm^{-1}) ;
- un pic secondaire centré à 491 nm (20 350 cm^{-1}) avec un épaulement à 473 nm (21 100 cm^{-1}).

Le tableau III présente une comparaison des fréquences de vibration déduites du spectre optique et des mesures d'effets Raman (IV.3).

Pic secondaire	$\hbar\omega_{ph}$	Raman
491 nm - 20 350 cm^{-1}	1 550 cm^{-1}	1 488 cm^{-1}
475 nm - 21 100 cm^{-1}	2 300 cm^{-1}	2 088 cm^{-1}

Tableau III

Remarque : Les réflectivités indiquées fig IV-3 sont typiquement celles d'un poly(diacétylène) : valeur maximum de 40-60%.

III. DISCUSSION

On constate que les deux poly(diacétylènes) bien représentés par une séquence butatriène, poly(DNP) et poly(TCDU), ont des spectres très voisins :

--- le pic principal centré respectivement à 550 nm et 532 nm,
--- structure vibrationnelle peu contrastée.

Ces spectres sont très différents de celui du poly(TS) :

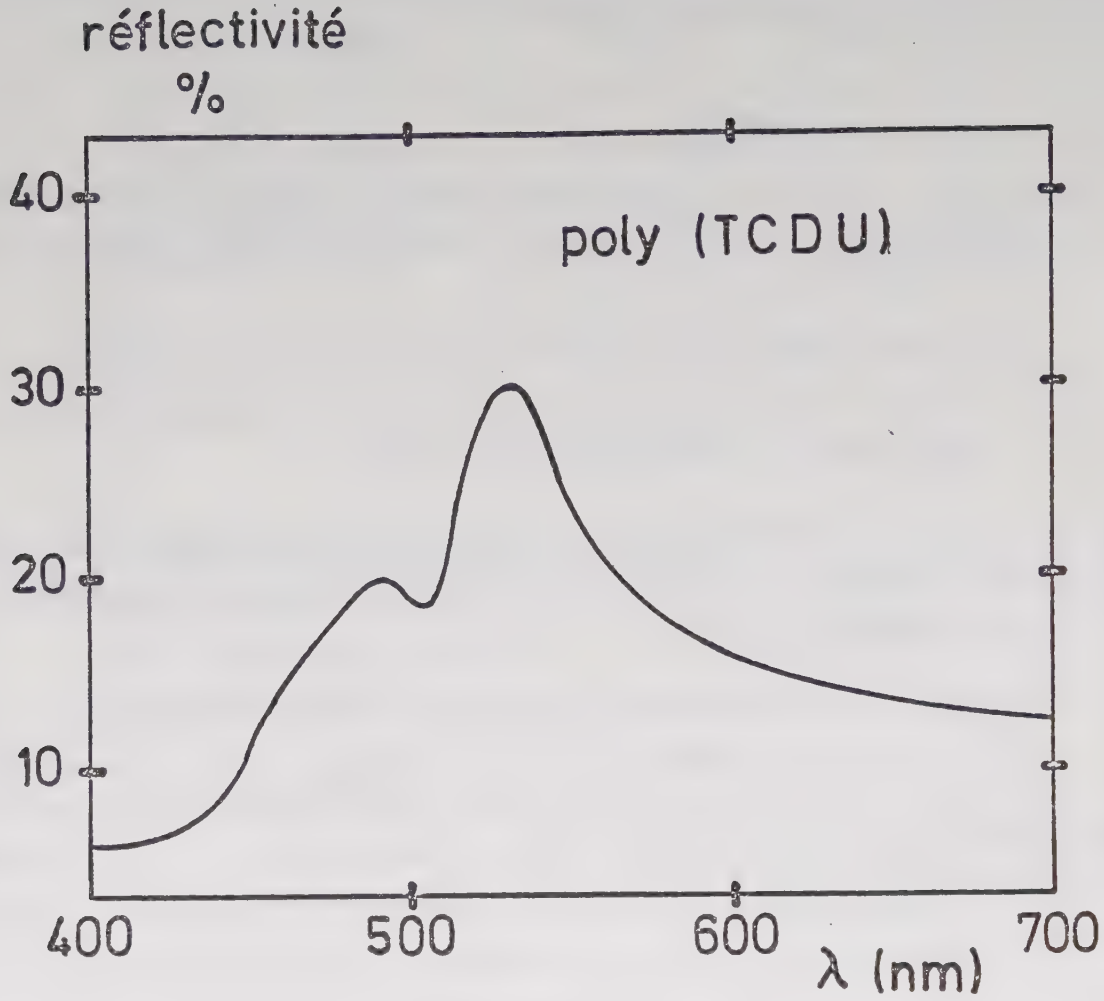


Fig. IV-3 : spectre de réflexion du poly(T.C.D.U.)

. pic principal situé à 618 nm,
. structure vibrationnelle plus riche.

Ces résultats militent en faveur d'une correspondance entre structure électronique d'une chaîne et le spectre visible de cette chaîne. Cette correspondance avait été suspectée à la suite de la découverte du phénomène du thermochromisme chez un autre poly(diacétylène), poly(ETCD), très voisin de poly(TCDU) : à température ambiante (∿ 20°C), le spectre de réflexion de poly(ETCD) est très voisin de celui de poly(TS). Lorsque l'on augmente la température, le spectre se déforme et, à 130°C, son spectre est très semblable à celui de poly(TCDU) et de poly(DNP). Ce changement est réversible et s'accompagne d'une modification des paramètres cristallins. Aucune structure du poly(ETCD) n'ayant été faite, on avait alors soupçonné l'existence d'une transition : structure acétylène ↔ structure butatriène. Le mécanisme moteur d'une telle transition n'a pas été élucidé. D'une façon générale, la question de savoir pourquoi certains composés possèdent une structure butatriène ou acétylène n'a été abordée nulle part à notre connaissance. On peut penser que les conditions d'empilement des groupes latéraux influent sur la longueur de la liaison C(1)-C(1), les groupes R et R' étant liés à ces atomes ; suivant les cas, une simple ou une double liaison est alors favorisée. Ce mécanisme est évidemment purement spéculatif et des études détaillées de structure sur de nombreux composés sont nécessaires pour élucider ce point.

Les fréquences de 1 487 cm^{-1} et 2 088 cm^{-1} du poly(TS) ont pu être attribuées à des modes de vibration faisant intervenir l'ensemble des atomes de carbone de l'unité polymère, mais non les groupes latéraux (IV.2). Il peut sembler paradoxal que les fréquences de vibration d'une chaîne butatriène et d'une chaîne acétylène soient aussi voisines. Il ne faut en fait pas oublier que les modes de vibration ne sont pas localisés sur des liaisons précises, mais concernent l'ensemble de l'unité polymère. Z. Iqbal (IV.4) a montré, sur des composés butatriènes modèles, que des fréquences à 1 500 cm^{-1} et 2 100 cm^{-1} environ apparaissent fortement. Le problème du

couplage entre la transition principale et les vibrations de la chaîne a été abordé par Ch. Minot dans le cadre des transitions électroniques interbandes pour le poly(TS) (III.5) ; quoique l'on sache actuellement qu'une description en terme d'exciton est plus appropriée, l'accord entre l'expérience et ce calcul est relativement bon. Aucun travail n'a été effectué sur d'autres composés.

IV. SPECTRE DES PREMIERES CHAINES POLYMERES

Il est possible d'enregistrer des spectres d'absorption non déformés dans le cas des cristaux ayant un très faible taux de conversion (< 1 %). Les spectres du TSHD et du DNP monomère sont pratiquement plats en lumière polarisée selon l'axe $\vec{b}$ et $\vec{a}$ respectivement (axe des chaînes polymères). Les spectres présentés figure IV-4 pour une lumière polarisée parallèlement aux chaînes sont donc purement ceux des premières chaînes polymères.

a/ - PTS

Le spectre présente la même allure générale que celui du poly(TS), mais est considérablement déplacé vers le bleu : le maximum principal est centré à 574 nm, soit un décalage de 44 nm. La structure vibratoire est très nette : sa composition est donnée tableau IV

Tableau IV

Pic secondaire	$\hbar\omega_{ph}$	Fréquence Raman+
550 nm - 18 180 cm^{-1}	760 cm^{-1}	950 cm^{-1}
534 nm - 18 730 cm^{-1}	1 310 cm^{-1}	1 465 cm^{-1}
518 nm - 19 310 cm^{-1}	1 890 cm^{-1}	2 020 cm^{-1}
407 nm - 20 120 cm^{-1}	2 700 cm^{-1} = 1 890 + 760	2 970 cm^{-1}
486 nm - 20 580 cm^{-1}	3 160 cm^{-1} = 1 890 + 1 310	3 485 cm^{-1}

+ Déterminée en début de polymérisation (IV.6).

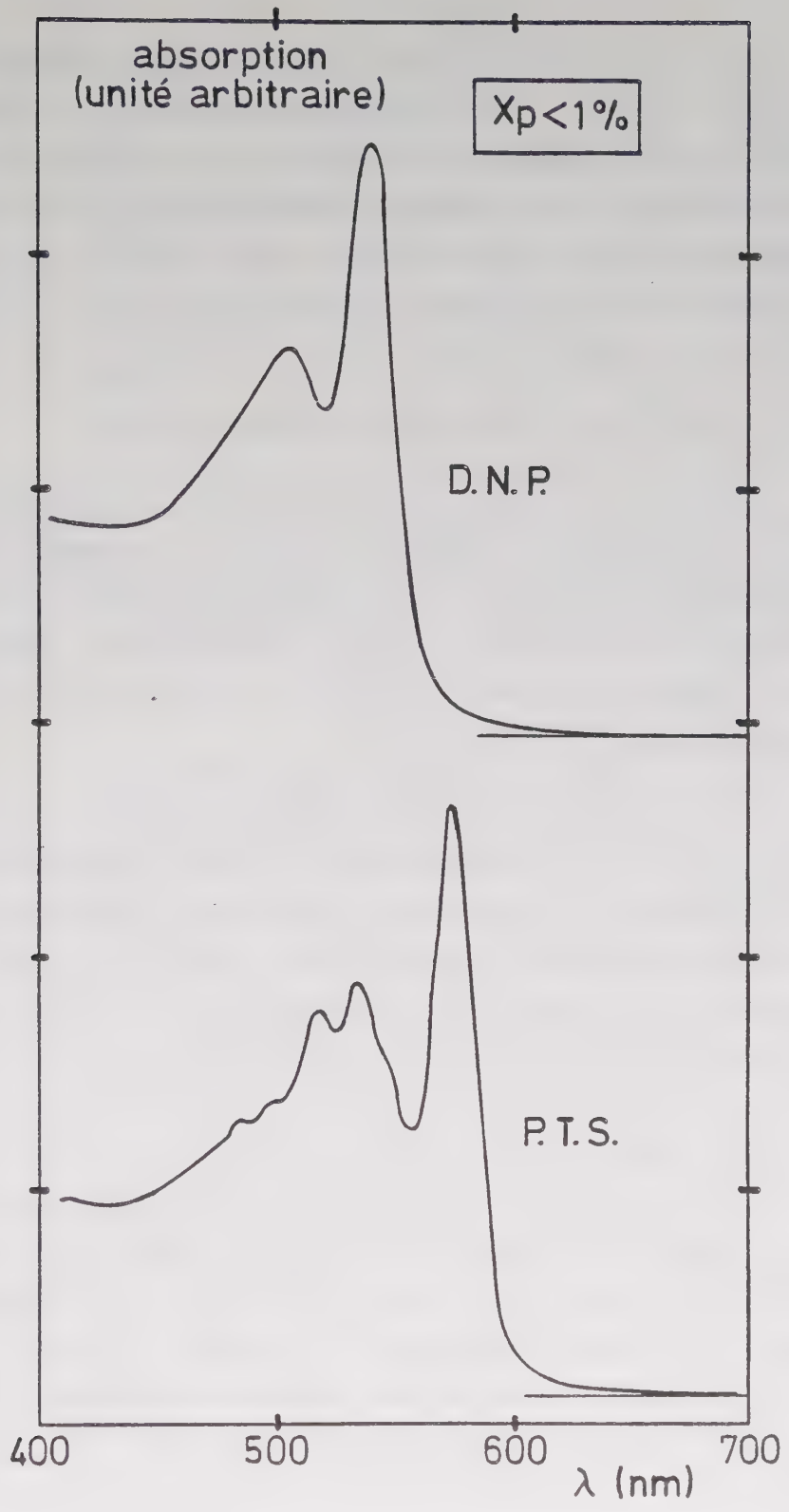


Fig. IV-4 : spectres de transmission de cristaux faiblement polymérisés.

L'accord est satisfaisant. Il faut de toute façon avoir dans l'esprit qu'une petite erreur dans le repérage exact des pics peut fortement influer sur les valeurs de $\hbar\omega_{ph}$ trouvées. On remarque, par rapport au tableau I, qu'un mode de vibration supplémentaire de plus basse énergie est clairement visible sur le spectre. Ce mode peut être deviné sur le spectre de réflexion du poly(TS). On remarque en outre une légère baisse des fréquences Raman qui a pu être reliée par D. Bloor à un effet de tension des chaînes (IV.6).

Certains auteurs ont pensé que l'origine du décalage du pic principal par rapport à celui du composé complètement polymérisé était dû à une structure électronique des premières chaînes différentes (de type butatriène). Nous verrons dans le chapitre VI que cet effet est très certainement dû à la combinaison de deux effets :

- un effet de traction des chaînes,
- un effet de longueur des chaînes,

sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir de changement de structure électronique. Nous nous bornerons pour l'instant à dire que l'aspect de la structure vibrationnelle du spectre des premières chaînes est beaucoup plus proche de celui du poly(TS) que du poly(TCDU) ou du poly(DNP).

b/ - DNP

Le spectre est là aussi très semblable à celui du poly(DNP) ; le décalage du pic principal est toutefois beaucoup plus faible que pour le PTS : il est centré à 539 nm, soit 11 nm de différence. La partie vibratoire conserve la même allure que celle du composé complètement polymérisé. Elle comprend un pic secondaire (à 504 nm) suivi d'un faible épaulement à 485 nm.

(Voir tableau V page suivante).

Tableau V

Pic secondaire	$\hbar\omega_{ph}$
504 nm - 19 840 cm^{-1} 485 nm - 20 620 cm^{-1}	1 290 cm^{-1} 2 070 cm^{-1}

La fréquence du premier pic est beaucoup plus faible que celle trouvée pour le poly(DNP) (1 500 cm^{-1}) : ce phénomène peut être dû à un effet de tension des chaînes (IV.7). (Le second pic secondaire est beaucoup plus difficile à situer et une détermination précise du $\hbar\omega_{ph}$ est donc impossible).

C H A P I T R E V

CINETIQUE DES REACTIONS

Toutes nos mesures ayant été établies en fonction du temps de recuit à une température donnée, il était nécessaire de disposer d'une correspondance entre le temps de recuit et le taux de conversion en polymère. Les courbes de conversion présentées en introduction (Fig. I.5) montrent que la cinétique de polymérisation est très sensible à la température exacte de l'étuve utilisée : nous nepouvions donc pas utiliser les courbes de conversion déjà établies. Nous avons ainsi été amenés à déterminer, dans nos conditions, nos propres courbes de conversion.

Les mesures de taux de conversion peuvent être effectuées par différentes méthodes : les premières utilisées étaient des méthodes d'extraction du monomère par solvant (cf. Fig. I.5) : ce sont des techniques délicates, assez peu précises, et impossible à utiliser pour le DNP qui ne possède pas de bons solvants. On leur préfère actuellement les techniques calorimétriques (I.11)

I. MESURES CALORIMETRIQUES

Ces mesures sont basées sur le fait, expérimentalement bien vérifié par comparaison avec des déterminations directes par méthode d'extraction, que la chaleur dégagée jusqu'au temps t par la réaction de polymérisation est proportionnelle au taux de conversion à cet instant.

Il existe différentes techniques calorimétriques; nous avons employé dans notre étude l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) décrite dans le chapitre "techniques expérimentales".

II. CINETIQUE DE POLYMERISATION DU PTS

Nous avons toujours travaillé à 60°C, température utilisée par beaucoup d'auteurs. Nous disposions d'une courbe de conversion très précise établie par calorimétrie (D.S.C.) pour une température de 60°C par M. Bertaud (groupe de Physique des Solides de l'E.N.S.). Utilisant la propriété d'homothétie des courbes de conversion du PTS (voir chapitre I), il nous suffisait de déterminer quelques points de la courbe et de faire un ajustement des résultats de Bertaud . Pour établir ces quelques points, nous avons utilisé la méthode des chaleurs partielles.

a) Principe :

Un cristal de TSHD, de masse m, est chauffé en étuve jusqu'au temps t; ce cristal est ensuite placé dans l'appareil d'A.T.D. à une température où la réaction de polymérisation est pratiquement bloquée, à savoir 10°C environ. La température est ensuite régulièrement élevée : la polymérisation reprend de manière détectable vers 40°C et est pratiquement terminée vers 100°C, avant que la décomposition thermique du cristal ne commence de manière appréciable.

Soit ΔH (mesuré) la chaleur dégagée lors de cette opération. De la masse m du cristal, on déduit la chaleur de polymérisation totale du cristal, ΔH (total), connaissant la chaleur nécessaire pour polymériser une mole de TSHD : 35.6 kcal/mole (valeur déterminée par M. Bertaud). Le taux de conversion vaut alors :

$$X_p = 1 - \frac{\Delta H(\text{mesuré})}{\Delta H(\text{total})} .$$

Nous avons illustré figure V.1. cette opération pour un échantillon recuit 22 heures à 60°C.

Nous avons systématiquement trouvé, pour des temps de recuit identiques des taux de conversion plus faibles que ceux déterminés par M. Bertaud. Nous avons ensuite vérifié que la température de notre étuve était légèrement en dessous de 60°C, environ 59°4. Nous avons décalé en conséquence la courbe obtenue par M. Bertaud - par transformation homothétique - de façon à obtenir une courbe valable pour nos échantillons.

b) Résultats :

La courbe de conversion trouvée est donnée figure V.2; pour une réaction du 1er ordre : $\frac{dx_p}{dt} = k\ (1 - x_p)$ (voir chapitre I) et donc : $\frac{d}{dt} \ln (1-x_p) = -k$, soit $\ln \frac{1}{(1-x_p)} = kt$; c'est cette quantité que nous avons portée figure V.3 en fonction du temps de recuit. On distingue les deux régions signalées chapitre I :

- Régime de polymérisation lente ou d'induction

On peut le limiter conventionnellement aux temps de recuit inférieurs à t_o = 21 h.15 (défini Fig. V.3), ce qui correspond à un taux de conversion inférieur à 15% environ. On constate que le taux de conversion croit linéairement dans cette zone, mais la faiblesse des taux de conversion ne permet pas d'attribuer un ordre précis à la réaction. En adoptant une cinétique d'ordre 1, on trouve une constante de vitesse de réaction $k_o = 7.8\ 10^{-7}\ s^{-1}$, à 60°C. Les deux quantités k_o et t_o suivent une même loi d'Arrhénius et permettent la détermination de l'énergie d'activation de ce régime (voir chapitre I).

- Régime de polymérisation rapide ou autocatalytique

On peut le fixer à un taux de conversion x_p > 15%; la cinétique est d'ordre 1 au-delà de 21 h.45, soit aux taux supérieurs à 20% environ et jusqu'à 98% de conversion au moins (28 heures de recuit). La constante de vitesse de la réaction vaut alors $k = 1.6\ 10^{-4}\ s^{-1}$, à 60°C; elle suit une loi d'Arrhénius et fournit donc l'énergie d'activation de ce régime (voir chapitre I).

Le rapport des deux constantes de vitesse vaut $\frac{k}{k_o} \sim 210$, ce qui est tout à fait l'ordre de grandeur trouvé par d'autres auteurs (I.9, V.1). Nous avons vu dans le chapitre I que les énergies d'activation de ces deux régimes étaient pratiquement identiques. Le rapport $\frac{k}{k_o}$ ne dépend donc pas de la température.

III. CINETIQUE DE POLYMERISATION DU DNP

Il a été nécessaire d'établir totalement la courbe de conversion du DNP; la méthode utilisée dans le cas du PTS (chaleurs partielles) est alors fastidieuse, un grand nombre de mesures étant nécessaire. En outre, le DNP commence à se décomposer au delà de 145°C ce qui rend les mesures délicates. Nous avons donc utilisé une autre méthode permettant l'établissement de la courbe en une seule mesure :l'A.T.D. isotherme. Nous avons toujours travaillé à 130°C.

a) Principe

Plusieurs cristaux de DNP sont placés dans un creuset d'ATD, une masse assez importante étant nécessaire (de l'ordre de 30 mg) la température du four est alors fixée à 130°C et le signal d'ATD enregistré jusqu'à la fin de la polymérisation. La Fig.V.4. illustre cette opération : d'après l'équation de base de l'ATD établie Chap.III(I.c),le taux de conversion à un instant t est simplement égal au rapport de l'aire sous la courbe à cet instant à l'aire totale sous la courbe.

Deux problèmes se posent alors :

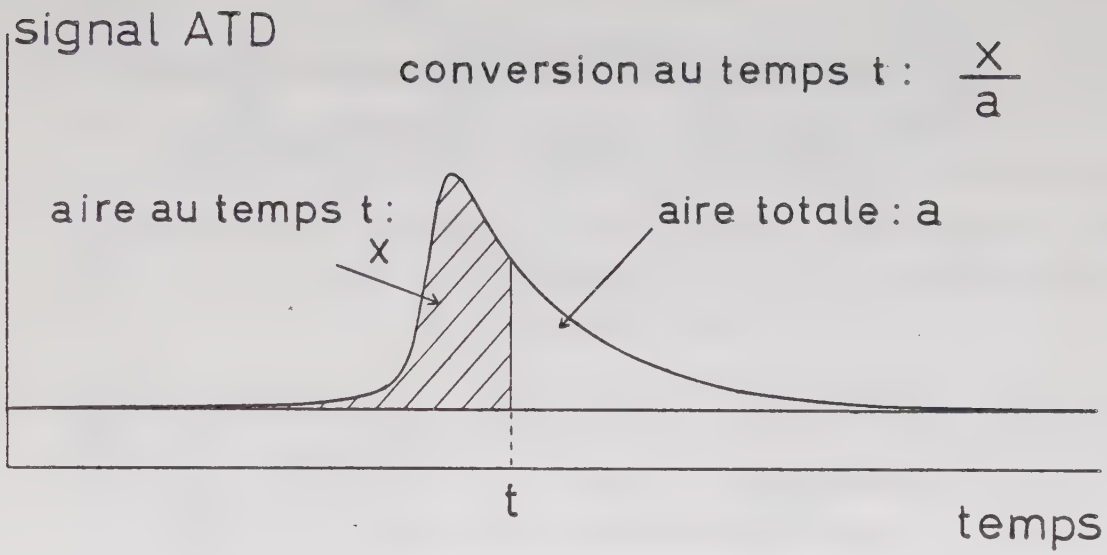


Fig. V-4 : principe de construction de la courbe de conversion du D.N.P.

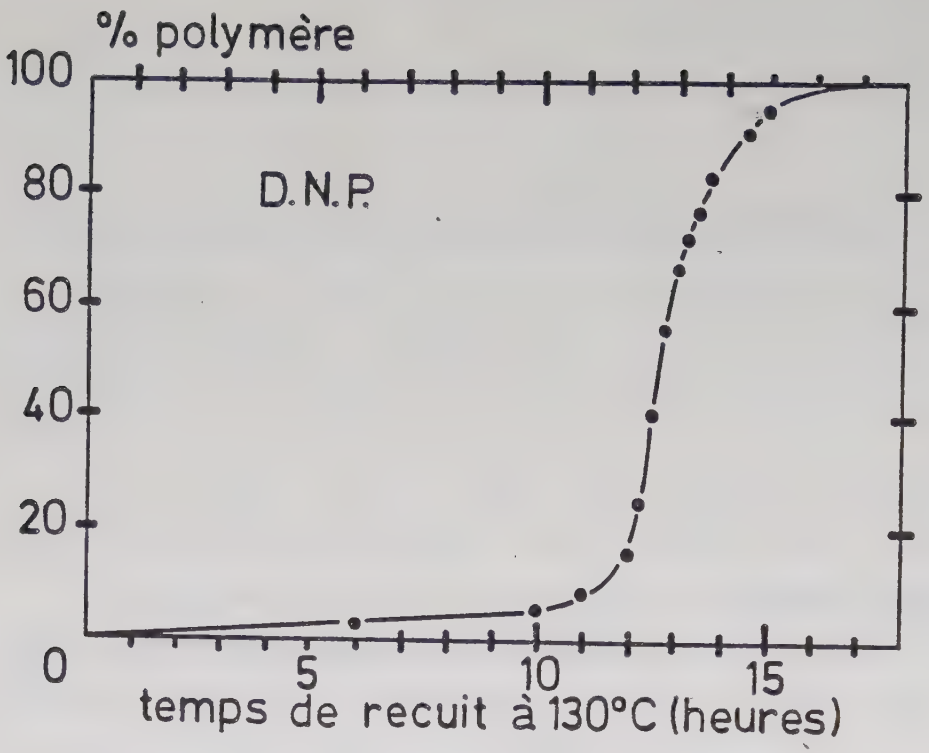

% polymère
100
80
60
40
20
0
D.N.P.
5
10
15
temps de recuit à 130°C (heures)

Fig. V-5

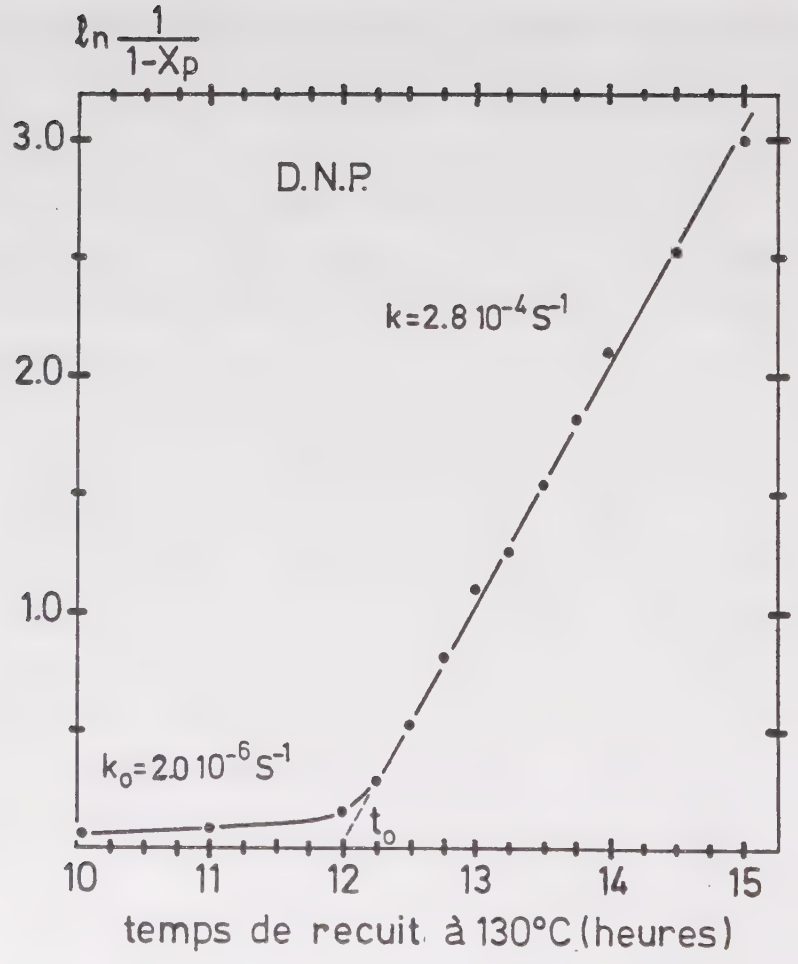

ln 1/(1-Xp)
3.0
2.0
1.0
D.N.P.
k=2.8 10⁻⁴ S⁻¹
k₀=2.0 10⁻⁶ S⁻¹
t₀
10
11
12
13
14
15
temps de recuit à 130°C (heures)

Fig. V-6

- Avant 10 heures de recuit, le dégagement de chaleur est trop faible pour être détecté par ATD aux sensibilités utilisées; il n'est en outre pas possible d'utiliser la méthode d'extraction, le DNP n'ayant pas de bon solvant. Nous nous sommes donc servis d'une méthode d'absorption optique déjà utilisée par R.R.Chance (I.8; I.11) : nous avons mesuré les variations de densité optique d'un cristal en début de polymérisation (jusqu'à 11 heures), dans une zone où les chaînes absorbent assez peu pour qu'il n'y ait pas saturation de l'appareil (700- 900 nm). On peut alors admettre que la densité optique est proportionnelle au taux de polymère (Loi de Beer - Lambert). Utilisant un même cristal pour une série de recuits,on déduit des mesures d'optique la variation de la concentration en polymère dans la zone d'induction et jusqu'au début de la zone autocatalytique. Les résultats ATD-optiques sont alors ajustés par approximations successives.

- Il nous fallait en outre ajuster les résultats d'ATD à notre étuve. Pour cela nous avons mesuré l'étendue de la zone d'induction pour l'étuve par une série de recuits dans l'étuve suivis d'une ATD isotherme à 130°C : nous avons alors ajusté nos résultats par homothétie.

b) Résultats

La courbe de conversion trouvée est donnée Fig. I.5; nous avons porté Fig. V.6, comme pour le PTS, $\ell n \frac{1}{(1-x_p)}$ en fonction du temps de recuit. On voit à nouveau apparaître les deux régions déjà discutées pour PTS :

- Régime de polymérisation lente

On peut le fixer à $t < t_o = 12$ h. , soit un taux de conversion inférieur ou égal à 15%. En choisissant une cinétique d'ordre 1, la constante de vitesse de la réaction vaut $k_o = 2.0\ 10^{-6}\ s^{-1}$, à 130°C. Les deux quantités k_o et t_o suivent de même que pour PTS une loi d'Arrhénius. On obtient alors l'énergie d'activation de la région d'induction (voir chapitre 1).

- Régime de polymérisation rapide

Il commence à $x_p \geqslant 15\%$. La cinétique de la réaction est d'ordre 1 à partie de 12 h.15 de recuit, soit $x_p > 25\%$ et jusqu'à

95% de conversion au moins. La constante de vitesse de la réaction vaut alors $K = 2.8\ 10^{-4} s^{-1}$ à 130°C. Elle suit une loi d'Arrhenius et fournit une énergie d'activation peu différente de celle trouvée dans la zone d'induction (voir chapitre 1).

Le rapport des deux constantes de vitesse vaut donc : $\frac{k}{k_o} \sim 140$ et est pratiquement indépendant de la température car comme pour PTS, les énergies d'activation diffèrent peu dans les deux zones.

IV. DISCUSSION

Nous pouvons donc conclure à une quasi-identité des cinétiques de polymérisation thermique de PTS et de DNP, caractérisées par :

- un régime lent pour : $x_p \lesssim 15\%$, au cours duquel le taux de conversion croit linéairement.
- un régime rapide pour : $x_p \gtrsim 15\%$, de cinétique d'ordre 1 pour $x_p > 20\%$.
- le rapport des vitesses de réaction dans les deux régimes qui diffère de deux ordres de grandeur environ.

C H A P I T R E VI

MECANISME DE POLYMERISATION

Dans ce chapitre consacré au mécanisme de polymérisation, nous avons utilisé comme principale méthode d'investigation la diffusion des rayons X. Afin de pouvoir exploiter nos résultats, nous avons dû faire un modèle schématisant un cristal partiellement polymérisé : la première partie de ce chapitre est consacrée à la discussion de ce modèle et la seconde partie aux résultats obtenus ; nous avons en outre inclus une étude spectroscopique qui s'est révélée très complémentaire.

Le DNP ne polymérisant que très peu sous rayons X, contrairement au PTS, un plus grand nombre d'expériences ont été effectuées sur ce composé.

I. NATURE DU DESORDRE : ELABORATION D'UN MODELE

P. Robin a montré l'existence de plans diffus perpendiculaires à la direction des chaînes polymères dans des cristaux partiellement polymérisés (I.5) : ils reflètent le désordre structural créé dans le cristal par la croissance des chaînes.

Considérons la figure VI-1 qui est un cliché pris à LURE en Laue monochromatique avec un cristal de PTS (23 heures de recuit à 60°C, soit un taux de conversion de 60 % environ) : l'axe des chaînes est vertical, perpendiculaire au faisceau. Nous voyons apparaître des lignes diffuses résultant de l'in-

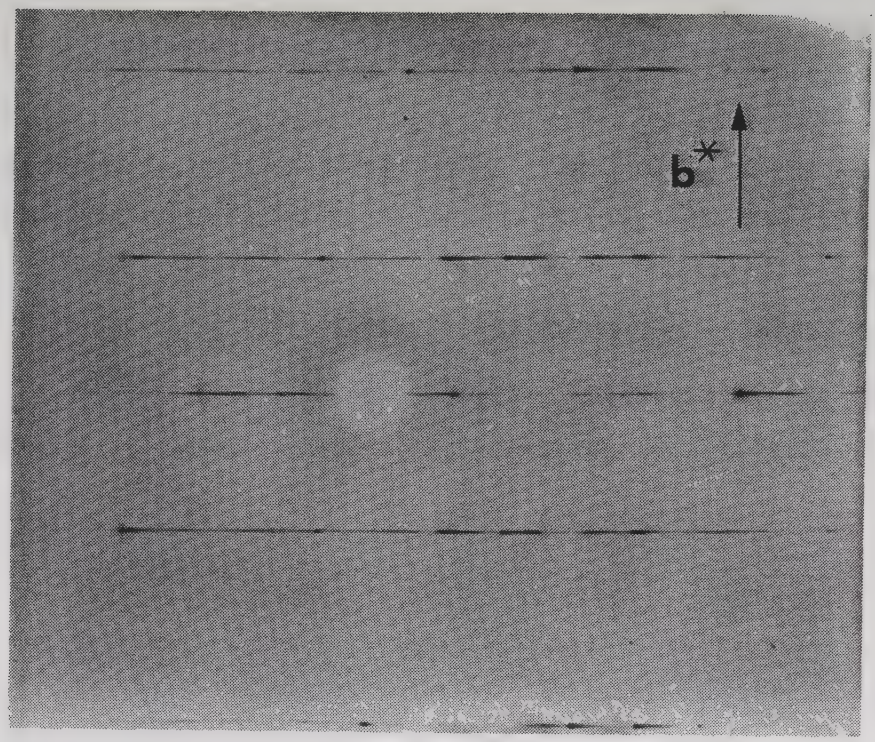


Fig. VI-1-a : cliché fixe obtenu à L.U.R.E. sur un échantillon de P.T.S partiellement polymérisé (23 heures de recuit à 60°C))

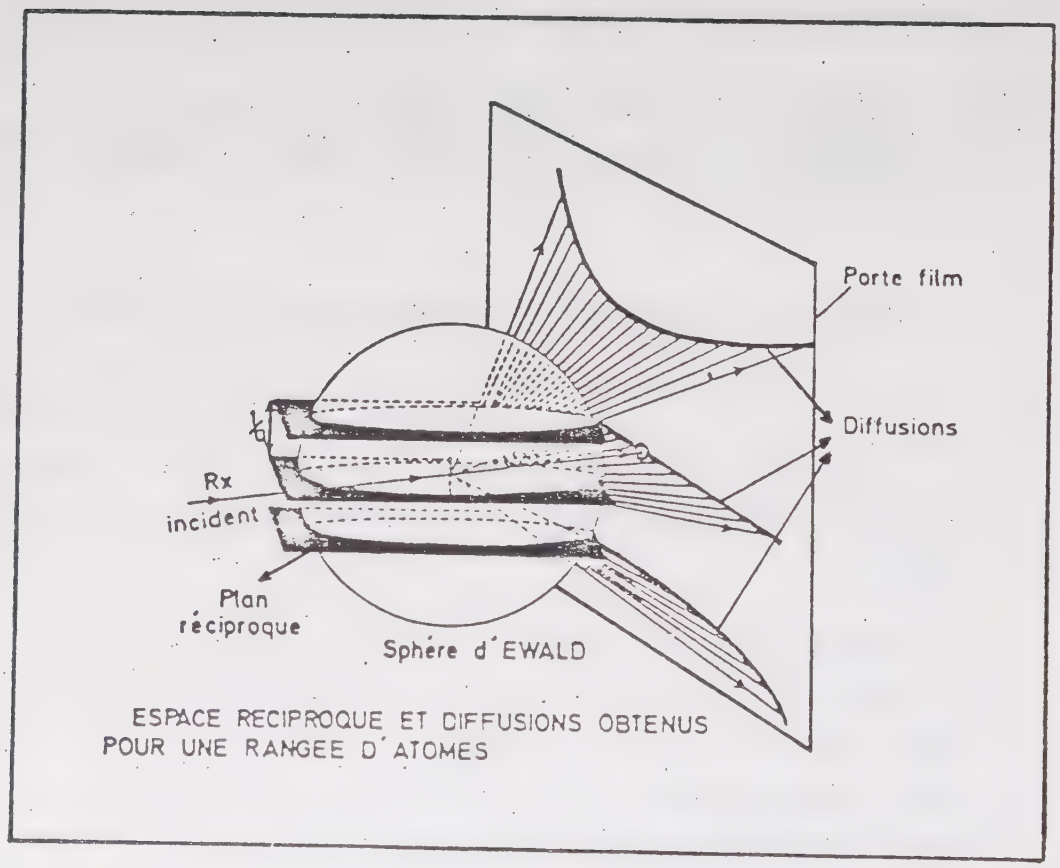


Fig. VI-1-b : intersection avec la sphère d'Ewald de plans de diffusion dans l'espace réciproque (nos clichés ont été effectués sur film cylindrique et non plan).

tersection des plans diffus avec la sphère d'Ewald (voir fig VI-1). On remarque que ces lignes passent par les quelques taches de Bragg en réflexion. Ceci a toujours été constaté, aussi bien pour le DNP que pour le PTS, quel que soit le degré de polymérisation du cristal.

Pour comprendre ces résultats, plaçons-nous en début de polymérisation : le cristal est alors constitué de quelques chaînes polymères en solution solide dans une matrice monomère (chapitre I). On peut alors considérer que chaque chaîne diffuse les rayons X indépendamment des autres : on sait que la figure de diffraction associée à une chaîne de paramètre b est constituée de plans perpendiculaires à la direction de la chaîne, équidistants (intervalle $2\pi/b$) et dont l'épaisseur est reliée à la longueur de la chaîne (formule de Scherrer) ; c'est l'origine des plans diffus réciproques observés. Le problème devient plus compliqué lorsque la concentration en polymère augmente : les plans diffus représentent un désordre correlé dans la direction b par rapport à un réseau moyen du cristal mixte polymère-monomère. Nous avons de plus remarqué que ces plans passaient toujours par les taches de Bragg du réseau moyen du cristal : on en déduit que le paramètre b des chaînes polymères est le même que celui de la matrice "monomère" Nous pouvons alors donner le modèle proposé par P. Robin : un cristal partiellement polymérisé (figé par refroidissement) peut être vu comme un alliage de molécules monomères M et d'unités polymères P, situées aux noeuds d'un réseau moyen. Ce problème est traité de manière détaillée en appendice. D'après les données cristallographiques du chapitre I, les premières chaînes polymères sont donc en forte extension ($\sim$ 5 %) : des mesures de spectroscopie Raman (IV.6) effectuées sur le PTS ont confirmé ce point. Elles montrent en outre que l'extension effective des liaisons est inférieure à 5 %, de l'ordre de 3 %. Ce phénomène, discuté plus loin, s'explique par des effets de compression des chaînes. Des études de traction ont de plus montré que le poly(TS) est assez extensible dans le sens des chaînes (IV.7).

L'idée des chaînes en extension n'est donc pas choquante.

== Corrélations interchaînes

Nous avons supposé, en appendice, pour simplifier le problème, qu'il n'existait pas de corrélations latérales entre chaînes : on peut en effet penser que l'existence d'une chaîne polymère en un endroit favorise, par le champ de contrainte qu'elle crée, la naissance d'une autre chaîne dans son voisinage. Si les chaînes polymères croissent de manière indépendante les unes des autres, la probabilité qu'une chaîne polymère se trouve dans le voisinage d'une chaîne polymère donnée est égale à la concentration en polymère. S'il existe ce que nous avons défini comme corrélation latérale, cette probabilité doit être différente de la concentration en polymère.

En l'absence d'une connaissance détaillée des éventuels couplages entre chaînes, nous pouvons supposer que les interactions se produisent entre une chaîne donnée et les molécules premières voisines qui l'entourent. Notre étude ayant porté sur des cristaux de DNP, nous pouvons donc retenir trois directions de couplage :

- selon l'axe $\vec{b}$, la distance chaîne-molécules premières voisines valant $b \simeq 12$ Å ;
- selon l'axe $\vec{c}$; distance $c \simeq 15$ Å ;
- selon l'axe $\vec{b} + \vec{c}$; distance $\left|\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}\right| \simeq 10$ Å (voir fig I-7)

Une étude correcte de ces corrélations nécessiterait des clichés du plan diffus central, c'est-à-dire du plan (okℓ), pour des cristaux ayant des taux de conversion différents. La taille des cristaux de DNP rend ces clichés difficiles. Dans un premier temps, nous nous sommes contentés de clichés du plan (hoℓ).

La figure VI-2 représente des lectures au microdensitomètre de tels clichés selon une direction [001] passant par le point (100). Les intensités mesurées sont relatives, car chaque cliché a été effectué avec un cristal et un temps de pose différents. Les taches de Bragg (hoℓ) où $h + \ell$ est impair sont interdites par le groupe $P2_{1/n}$. Dans l'hypothèse de l'interaction entre premiers voisins, des corrélations selon l'axe $\vec{c}$ ou $\vec{b} + \vec{c}$ devraient conduire à une modification d'intensité en (10ℓ), ℓ étant quelconque. Nous voyons que

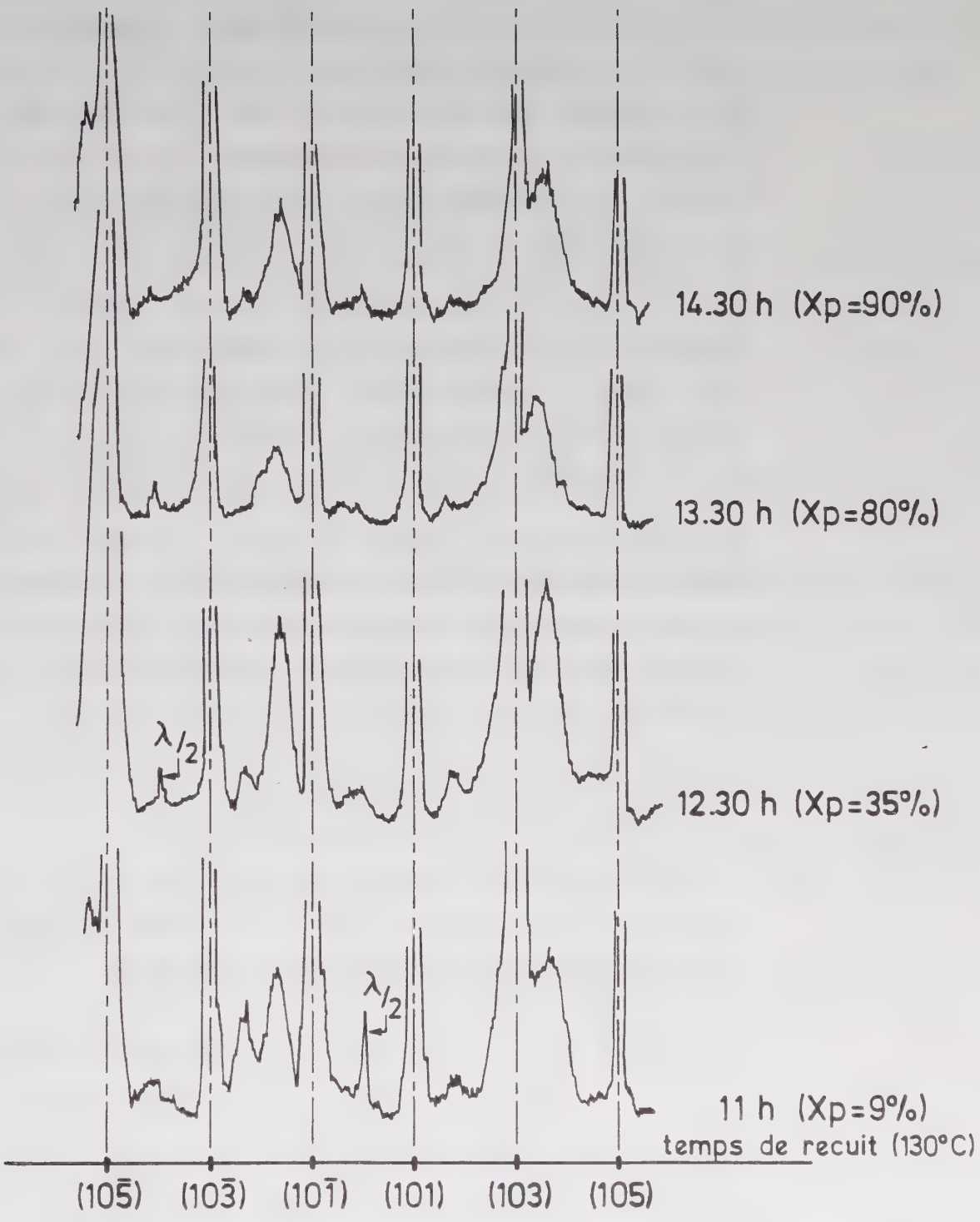


Fig. VI-2 : lectures microdensitométriques de plans diffus (D.N.P.)

pour les positions $(10\bar{4})$, $(10\bar{2})$, (100), (102), (104) n'apparaît aucune modification significative de l'intensité.

On ne peut pas en déduire qu'il n'existe pas de corrélations interchaînes, car une exploration du plan diffus complet serait nécessaire ; on peut simplement penser que les corrélations selon l'axe $\vec{c}$ et $\vec{b} + \vec{c}$, si elles existent sont faibles. On peut en tout cas remarquer que l'énergie d'activation ne varie pratiquement pas en cours de polymérisation. S'il existait de fortes corrélations, c'est-à-dire si l'existence d'une chaîne polymère favorisait la création de chaînes dans son voisinage, l'énergie d'activation devrait en être modifiée. D'autre part, ceci devrait conduire conduire à une tendance à la nucléation qui n'est pas observée. Dans le même ordre d'idée, une corrélation latérale devrait conduire en fin de polymérisation à la formation de petits amas de monomères : le désordre se traduirait dans ce cas, non plus par des plans diffus, mais par un élargissement des taches de Bragg. Le DNP n'est pas un composé favorable pour observer un tel phénomène, car il se désoriente en fin de polymérisation (voir chapitre VII). Par contre, une telle expérience peut être faite sur PTS : on constate que les plans diffus subsistent très longtemps (voir plus loin), jusqu'à des taux de polymérisation supérieurs à 99 % (40 heures de recuit à 60°C) : des amas de monomères ne semblent donc pas exister.

Il semble donc raisonnable de penser qu'un cristal en cours de polymérisation est à tout moment une solution quasi-parfaite de monomère et de polymère.

Remarque : Sur nos clichés de Laue monochromatique, dans la zone d'induction, certaines taches de Bragg apparaissent comme doubles ou triples : ce phénomène apparaît aussi bien pour PTS que pour DNP et disparaît totalement dans la zone autocatalytique. Il n'est pas visible sur les clichés de précession à forte résolution que nous avons utilisés pour la détermination des paramètres de DNP (voir plus loin) : les taches parasites ont donc une inten-

sité beaucoup plus faible que celle de la tache du réseau moyen. H. Grimm dit voir apparaître ces dédoublements pour un taux de conversion de 40 % dans PTS (tache 020) (VI.1) : nous ne les avons jamais observées pour de tels taux de conversion. Les plans diffus passent en outre toujours par les taches du réseau moyen.

II. DIFFUSION DES RAYONS X

La diffusion des rayons X nous fournit deux types d'information :

- par les taches de Bragg, sur le réseau moyen du cristal (c'est-à-dire ses paramètres) ;
- par la diffusion diffuse, sur les défauts du cristal (c'est-à-dire les chaînes polymères en début de polymérisation).

1. Variation des paramètres en cours de polymérisation

La variation des paramètres cristallins en cours de la polymérisation traduit les changements des contraintes exercées sur les chaînes par la matrice ; ces contraintes sont de deux types :

- traction exercée sur les chaînes polymères : c'est la contrainte dominante ; le paramètre significatif est dans ce cas le paramètre des chaînes, b pour le PTS, a pour le DNP .
- contraintes latérales exercées sur les groupes latéraux : les paramètres significatifs sont : a, c et β pour le PTS, b et c pour le DNP.

== a) PTS

Nous voyons sur le tableau I du chapitre I que le paramètre b présente les plus fortes variations (~ 5 %). Il est représenté fig VI-3 en fonction du temps de recuit à 60°C ; la valeur trouvée pour le monomère : 5,165 Å est un peu plus faible que celle donnée par P. Robin, 5,18 Å (I.5). Les chaînes

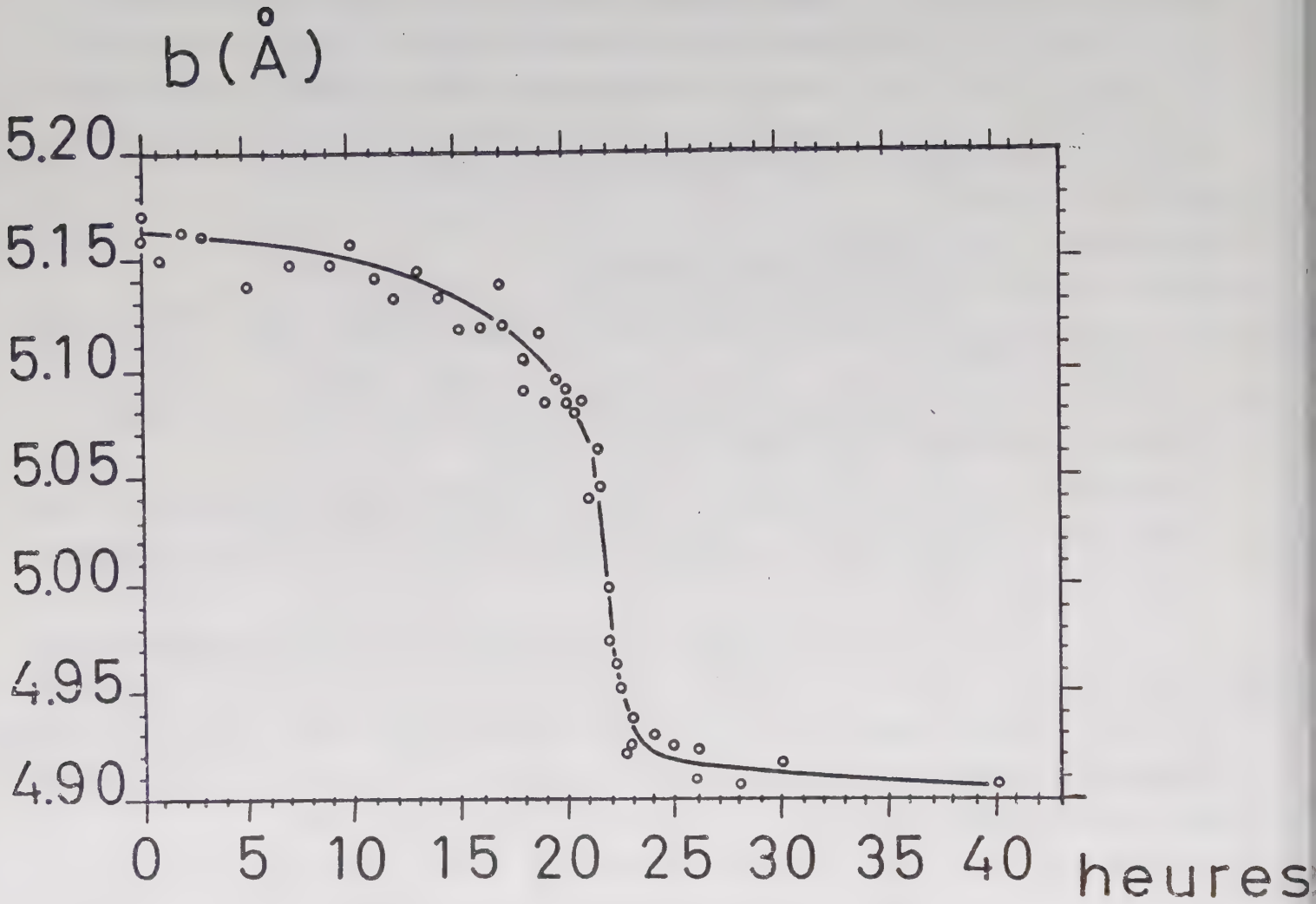


Fig. VI-3 : variation du paramètre "b" du P.T.S. en fonction du temps de recuit à 60°C.

polymères subissent donc, en début de polymérisation, une extension de 5 % environ. Le paramètre b diminue lentement dans la zone d'induction : à $t = t_o = 21$ h 15, limite de cette zone, à 60°C, il vaut 5,063Å, soit une extension des chaînes de 3 %. Il diminue ensuite très rapidement dans la zone autocatalytique pour atteindre sa valeur finale vers 26 heures de recuit ($X_p \simeq 5$ %).

L'évaluation des contraintes latérales est plus délicate. D. Bloor évalue les variations relatives d'un "rayon des chaînes" , $r_\perp$ que l'on peut définir par : $\pi \cdot r_\perp = \frac{1}{2} a \cdot c \cdot \sin \beta$, soit $r_\perp = \sqrt{\frac{a\ c \sin \beta}{2}}$. Le facteur "$\frac{1}{2}$" provient de ce qu'il y a deux chaînes par cellule unité. Utilisant les données de V. Enkelmann (VI.2), D. Bloor trouve les valeurs suivantes :

Taux de conversion	$\Delta r_\perp / r_\perp$ %
0	0
10	+ 0,4
20	+ 0,9
40	+ 1,1
60	+ 1,0
100	+ 0,4

Le monomère pur est pris comme référence.

On constate donc que $r_\perp$ croît jusqu'à 40 %, puis redécroît. Par des mesures de spectroscopie Raman, D. Bloor (IV.6) a remarqué que les premières chaînes polymères étaient soumises à une contrainte latérale exercée par les molécules environnantes. Cet effet a pour résultat de diminuer légèrement les longueurs des liaisons carbone-carbone, au prix de quelques changements dans les angles de liaison. La tension effective des chaînes est donc diminuée : D. Bloor l'estime à 3 %. Lorsque le taux de conversion augmente, cette compression

se relaxe, ce qui se traduit par une augmentation de $r_\perp$: les mesures Raman et les variations de $\Delta r_\perp / r_\perp$ se recoupent parfaitement jusqu'à 40 %. Au-delà de 40 %, D. Bloor ne peut pas expliquer la baisse de $\Delta r_\perp / r_\perp$. Il l'attribue à une réorientation des groupes latéraux qui demanderait à être précisée.

== b) DNP

De même que pour le PTS, le paramètre des chaînes, a, présente les plus fortes variations. Nous avons représenté figure VI-4 sa valeur en fonction du temps de recuit à 130°C ; nous avons trouvé pour le monomère une valeur de 5,199 Å (G.F. Lipscomb : 5,194 Å (I.15)) et 4,930 Å pour le polymère (valeur identique à la référence I.15), soit une variation de 5 %. Le paramètre a diminue lentement dans la zone d'induction : pour $t = t_o = 12$ h à 130°C, a = 5,076 Å, soit une extension des chaînes de 3 %. Il baisse ensuite très rapidement et atteint sa valeur finale dès 13h 30' environ, soit $X_p \simeq 50$ %.

Le paramètre b varie très peu : nous avons trouvé b = 11,96 Å pour le monomère (I.15 : 11,942 Å) et 11, 97 Å pour le polymère (I.15 : 11,977 Å). Les chaînes étant pratiquement orientées selon l'axe $\vec{a}$, on comprend que le paramètre c doit bien rendre compte des compressions latérales : nous avons représenté ses variations figure VI-5. Il passe de 14,73 Å dans le monomère (I.15 : 14,745 Å) à 14,85 Å dans le polymère (I.15 : 14,877 Å) , soit une variation de 1 % environ ; le tableau suivant donne quelques valeurs de la variation relative de c en fonction du taux de conversion.

Conversion	$\Delta c/c$ %
0	0
10	0,3
20	0,6
40	0,7
60	0,8
100	1,3

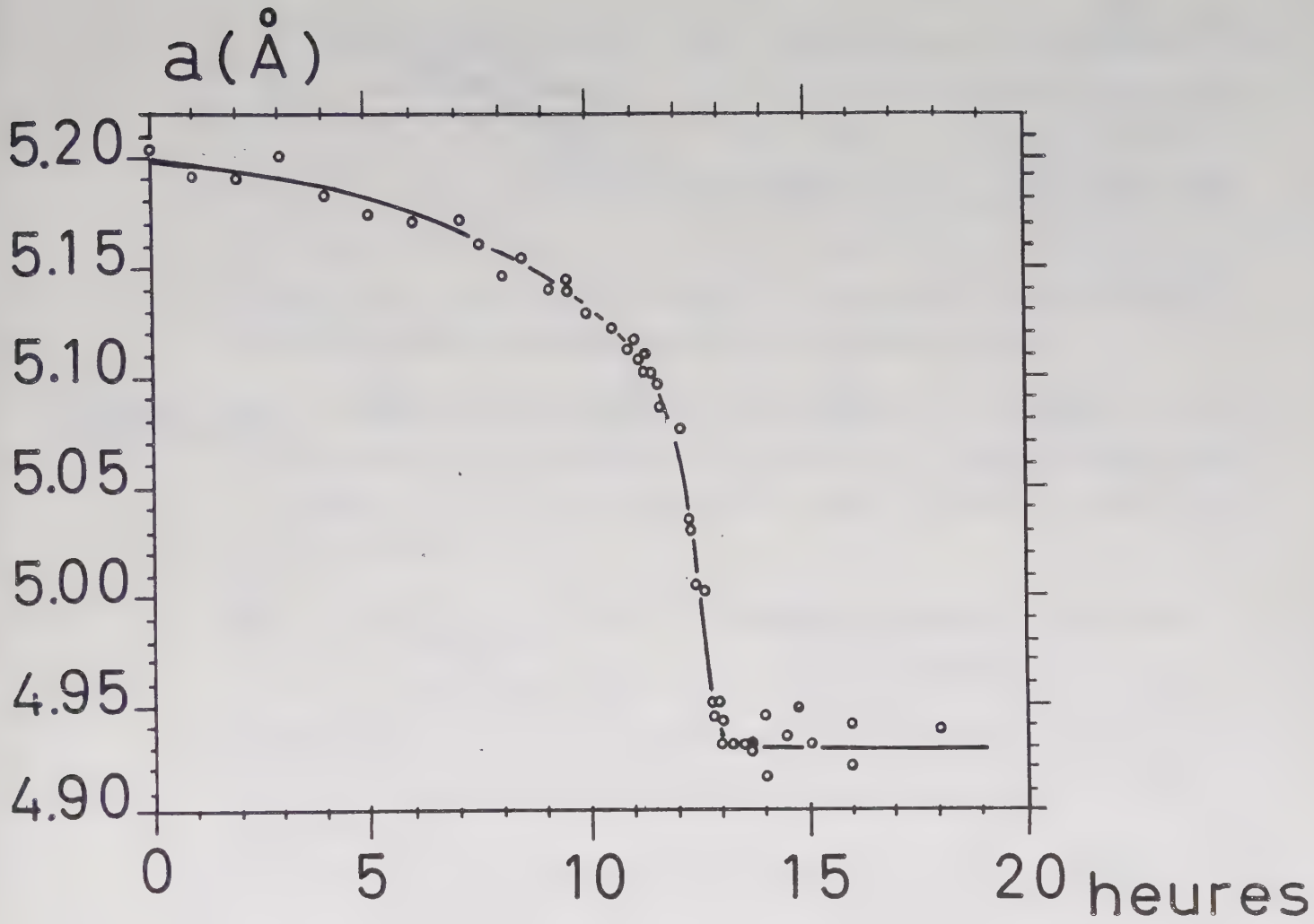


Fig. VI-4 : variation du paramètre "a" du D.N.P. en fonction du temps de de recuit à 130°C.

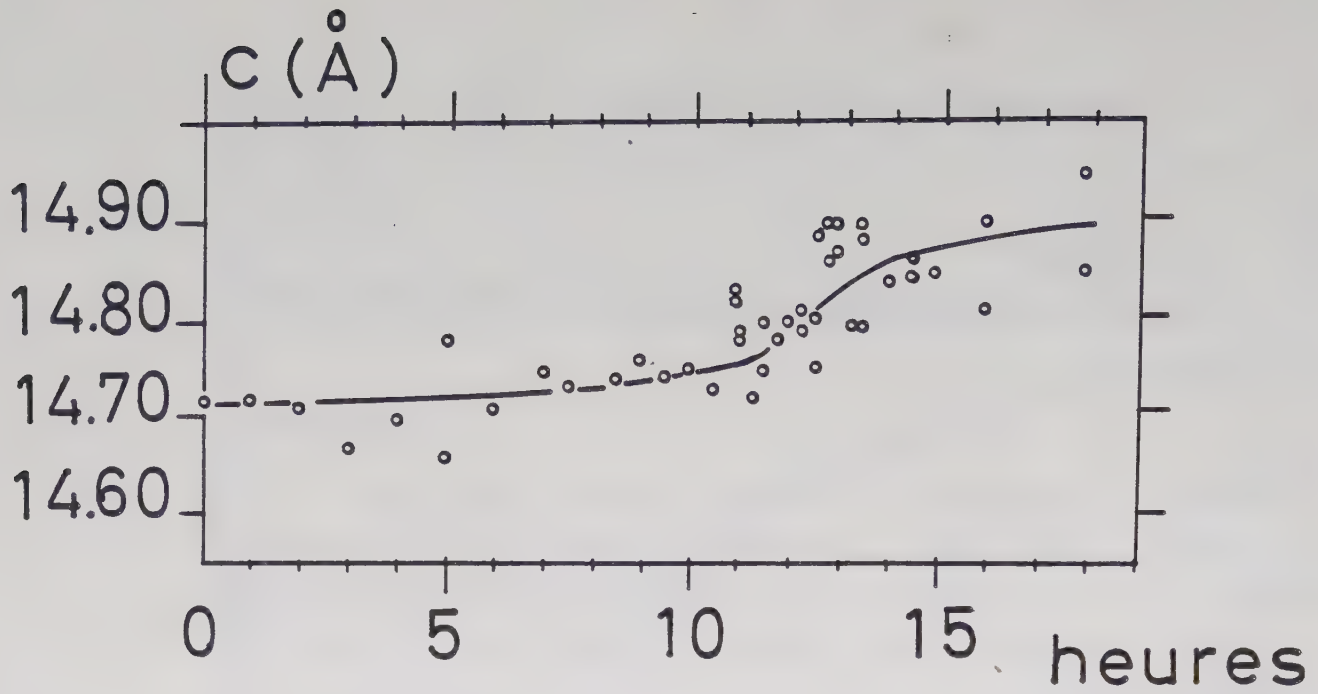


Fig. VI-5 : variation du paramètre "c" du D.N.P. en fonction du temps de recuit à 130°C.

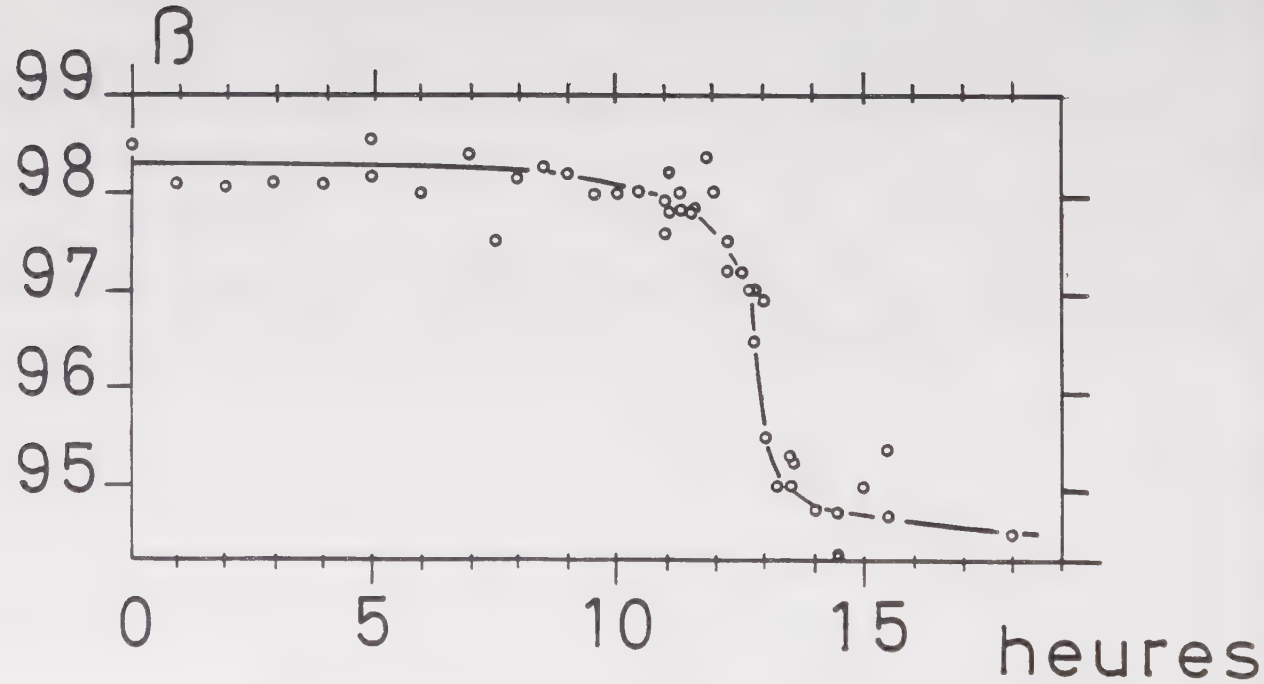


Fig. VI-6 : variation du paramètre "β" du D.N.P. en fonction du temps de recuit à 130°C.

A la différence du PTS, la contrainte latérale se relaxe continûment.

Les variations de β sont représentées figure VI-6 ; elles sont assez considérables : 98,4 dans le monomère (d'après la référence I.15 : 98,45) et 94,6 dans le polymère (I.15 : 95,09), soit une variation relative de 4 % ; de plus, on observe un certain retard dans la chute de β : après 13 heures de recuit à 130°C ($X_p \simeq 65$ %), β vaut encore 97,6 ; on peut penser que sa variation traduit une simple réorientation des groupements latéraux.

On retrouverait ainsi les deux effets décrits pour PTS : relaxation de la compression latérale et réorientation des groupes latéraux, mais pourtant, dans ce cas, sur des paramètres différents.

== c) Discussion

Nous constatons que, dans les deux cas, le paramètre des chaînes, d, présente le même comportement :

- faible variation dans la zone d'induction : Δd/d passe de 5 % à 3 %,
- brutale diminution dans la zone autocatalytique, correspondant à une relaxation rapide de la tension des chaînes.

Afin d'effectuer une comparaison quantitative de ces variations, nous avons porté fig VI-7 la quantité $\frac{d - dp}{d_M - dp}$ en fonction du taux de conversion, d_M et dp représentent le paramètre des chaînes pour le monomère et le polymère respectivement.

Jusqu'à un taux de conversion de 50 % environ, les résultats se confondent ; au-delà, le paramètre du DNP semble atteindre plus rapidement sa valeur finale que le PTS.

R.H. Baughman a développé pour expliquer la cinétique de polymérisation du PTS une théorie permettant d'exploiter

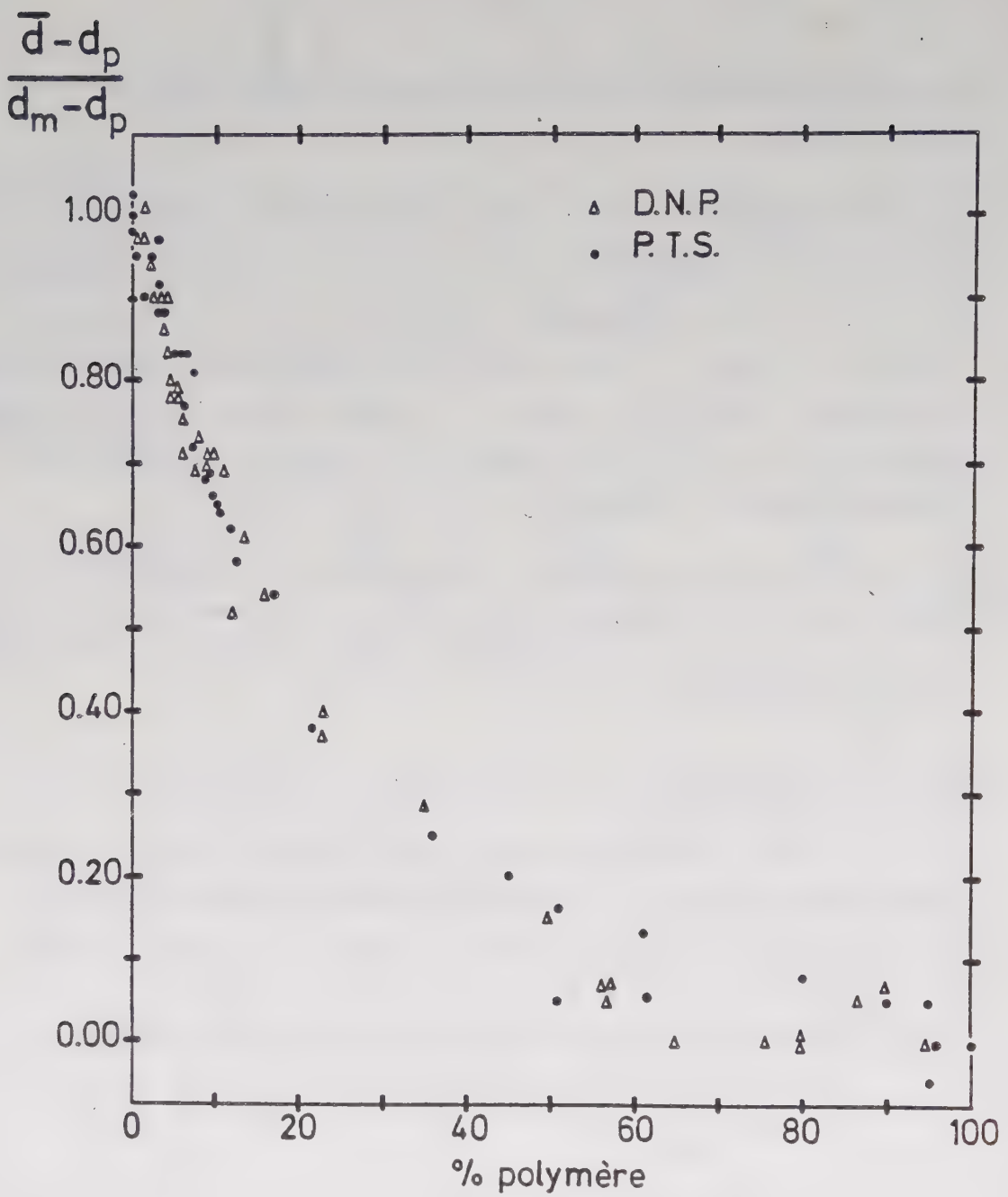


Fig. VI-7 : comparaison des variations relatives du paramètre des chaînes en fonction du pourcentage de polymère pour P.T.S. et D.N.P.

ces résultats (I.15) : soit E_p et E_M les modules d'élasticité du polymère et du monomère ; l'énergie élastique d'un cristal partiellement polymérisé vaut :

$$F_S = \frac{1}{2} X_p E_p (d - dp)^2 + \frac{1}{2}(1 - X_p)\, E_m (d - d_m)^2$$

Le cristal minimise celle-ci à chaque instant : $\frac{\partial F_S}{\partial d} = 0$, d'où :

$$\frac{d - dp}{d_m - dp} = \frac{1}{1 + \frac{X_p}{1 - X_p}\,\frac{E_p}{E_m}}$$

Nous pouvons alors en tirer la quantité $\frac{E_p}{E_m}$; nous nous intéresserons plutôt à $\frac{E_p}{E_{p\infty}} = \frac{\frac{E_p}{E_m}}{\frac{E_p}{E_m}\,(X_p \simeq 100\ \%)}$: nous supposons donc que E_m varie peu au cours de la polymérisation. Cette hypothèse est implicitement faite par tous les auteurs qui ont travaillé sur ce problème. Nous la justifierons a posteriori.

La quantité $\frac{E_p}{E_{p\infty}}$ est représentée figure VI-8 ; on remarque qu'elle varie de la même façon pour PTS et DNP. B.W. Rosen et E. Friedman ont développé une théorie des matériaux composites qui nous permet de la relier à des quantités microscopiques (VI.3) :

soit : Gm le coefficient de cisaillement du monomère

$\bar{l}$ la longueur des chaînes polymères

r leur "rayon"

alors : $\frac{E_p}{E_{p\infty}} = 1 - \frac{thA}{A}$ où $A^2 = \frac{2G_m}{E_p^\infty}\,(\frac{\bar{l}}{r})^2\,\frac{X_p^{1/2}}{1 - X_p^{1/2}}$

Dans la mesure où E_p/E_p^∞ présente le même comportement pour PTS et pour DNP, la longueur des chaînes polymères l

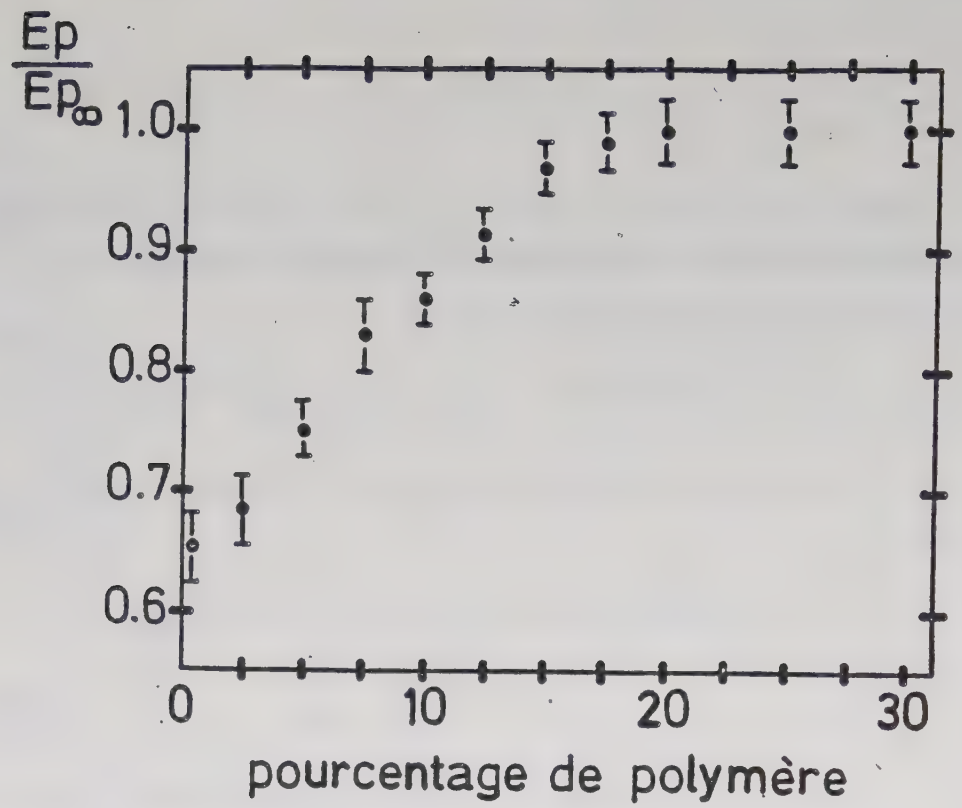


Fig. VI-8

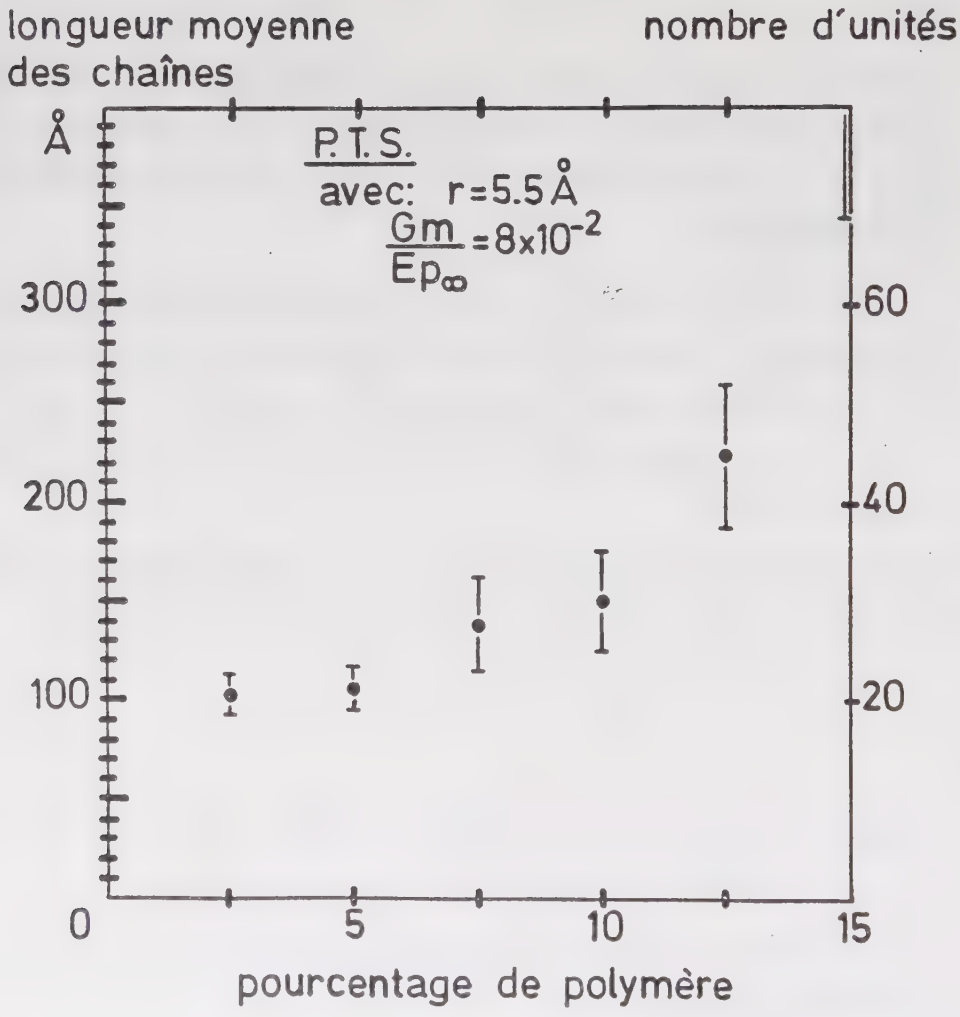


Fig. VI-9

doit varier de la même façon pour ces deux composés. Pour PTS, R.H. Baughman évalue : $\frac{G_m}{E_p^\infty} \simeq 8\ 10^{-2}$; nous avons choisi comme rayon la quantité définie précédemment, soit :

$r_\perp = \sqrt{\frac{a\ c\ \sin\beta}{2\pi}} \simeq 5{,}5$ Å. Les variations de $\bar{l}$ ainsi trouvées sont portées figure VI-9 : on trouve alors une longueur de 100 Å pour les premières chaînes dans PTS, soit 20 unités environ, ce qui est dans l'ordre de grandeur des estimations déjà faites (voir chapitre I) ; $\bar{l}$ croît ensuite rapidement à partir de la zone autocatalytique ($X_p \gtrsim 15$ %). Nous ne disposons pas de données d'élasticité pour DNP nous permettant d'apprécier $\bar{l}$. Tous ces résultats ne doivent évidemment être pris que comme des estimations ; la détermination de la longueur des chaînes polymères sera reprise dans la section suivante par une technique indépendante : la diffusion diffuse des rayons X.

JUSTIFICATION DE L'HYPOTHESE Em = CONSTANTE

Nous avons vu que,au-delà de 15 % de conversion, les chaînes formées dans le cristal devaient être très longues. W. Voigt a étudié le cas des chaînes infiniment longues et de haut module noyées dans une matrice de faible module (VI.4). Le module d'élasticité dans la direction des chaînes d'un tel matériau est donné par la formule :

$$E = (1 - C_p)E^m + C_pE^p$$

Utilisant comme valeur de E^m le module d'élasticité du monomère pur et comme valeur de E_p le module du polymère pur, R.J. Leyrer rend bien compte, au-delà de 20 % de conversion, des mesures de E qu'il trouve par effet Brillouin (VI.5).

Ceci est à nos yeux la meilleure justification de notre hypothèse.

2. Etude des plans diffus

D'après les calculs faits en appendice, une étude précise des profils des plans diffus doit permettre de remonter à la fonction de distribution des longueurs des chaînes polymères. On se heurte en fait à deux difficultés considérables :

- une connaissance très précise de la fonction de résolution expérimentale et du profil des plans diffus est nécessaire ;
- admettant ceci connu, on peut vérifier que des fonctions de distribution différentes donnent des profils de diffusion de formes très voisines (voir appendice).

Il faut donc se résigner à ne tirer qu'une petite part de l'information contenue dans les plans diffus. Le seul cas favorable est celui où toutes les chaînes ont même longueur $\bar{l}$, et où la concentration en polymère est faible : $\bar{l}$ est alors donnée par la formule de Scherrer : $\bar{l} = \frac{0,888\ \pi}{\delta q_{1/2}}$ où $\delta q_{1/2}$ est la demi largeur à mi-hauteur des plans diffus après correction de résolution. Si nous nous plaçons dans l'hypothèse plus réaliste d'une distribution centrée sur une longueur moyenne $\bar{l}$ et de largeur σ, la formule de Scherrer n'est plus valable : si nous essayons de l'utiliser en posant $\bar{l} = \frac{0,888\ \pi}{\delta q_{1/2}}$, nous allons en fait surestimer $\bar{l}$, car les chaînes longues diffusent plus que les chaînes courtes (voir appendice). Le problème revient à ce que d'une seule information, $\delta q_{1/2}$, on ne peut pas tirer deux informations, $\bar{l}$ et σ.

Dans un premier temps, nous utiliserons malgré cela la formule de Scherrer, en étant conscient de ses limites. Nous avons ensuite adjoint une étude spectroscopique qui nous a permis une appréhension plus précise des premières étapes de la polymérisation.

== a) PTS

Afin d'éviter la polymérisation du cristal sous faisceau, nous avons travaillé à froid en utilisant le montage décrit par P. Robin (I.5). Afin de fixer notre température,

nous avons effectué une série de clichés de rayons X à différentes températures : la polymérisation se manifeste par l'apparition des plans diffus précédemment décrits. On en déduit que :

= un échantillon irradié à une température de 25 K environ (limite du cryogénérateur) ne polymérise pas de façon détectable (irradiation de plus de 100 heures) ;

= si, après cette irradiation, l'échantillon est remonté en température, la polymérisation commence de façon détectable à 90 K et, ce, même si l'on attend plusieurs jours avant d'effectuer la remontée.

Ceci confirme tout à fait les résultats de W. Hersel (VI.6) : une série d'oligomères est créée par irradiation (U.V.) à basse température (trimères, ..., heptamères). Ils persistent longtemps à basse température et se transforment rapidement en polymère par chauffage entre 90 K et 100 K. De tels oligomères ne sont pas ou très difficilement détectables par diffusion des rayons X, car les chaînes courtes diffusent peu.

Nos clichés ont donc toujours été effectués à 25 K environ.

R é s u l t a t s

La figure VI-10-a représente un cliché en Laue monochromatique à 25 K, d'un cristal de PTS ayant subi 19 heures de recuit à 60°C ($X_p \simeq 8$ %) ; l'axe des chaînes est l'axe $\vec{b}^*$ indiqué. Une lecture au microdensitomètre du profil du plan diffus selon $\vec{b}^*$ (zone marquée d'une flèche) est donnée fig VI-10-b : nous pouvons ainsi déterminer la largeur de ce plan diffus.

L'ensemble des résultats est donné figure VI-11 : nous constatons que la demi largeur à mi-hauteur des plans diffus, $\delta\vec{b}^*$ (convention $a.a^* = 2\pi$), diminue régulièrement dans la zone d'induction et atteint une limite dans la zone autocatalytique. Au-delà de 27 heures de recuit environ ($X_p \simeq 99$ %), on constate une légère remontée de δb^*.

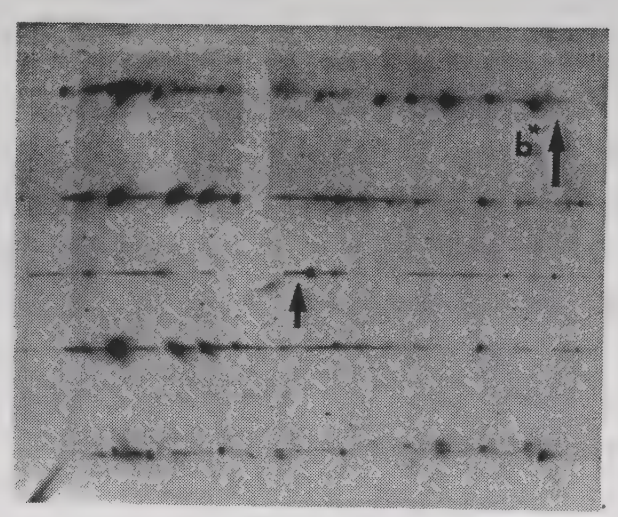


Fig. VI-10-a : cliché fixe obtenu sur le montage à froid avec un échantillon de P.T.S partiellement polymérisé (19 heures de recuit à 60°C)

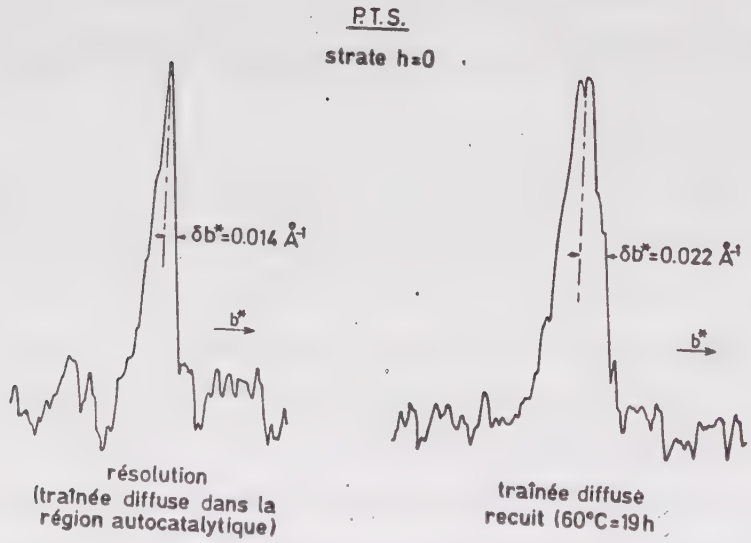


Fig. VI-10-b : lectures selon l'axe b au microdensitomètre de la zone indiquée par une flèche Fig. VI-10-a.

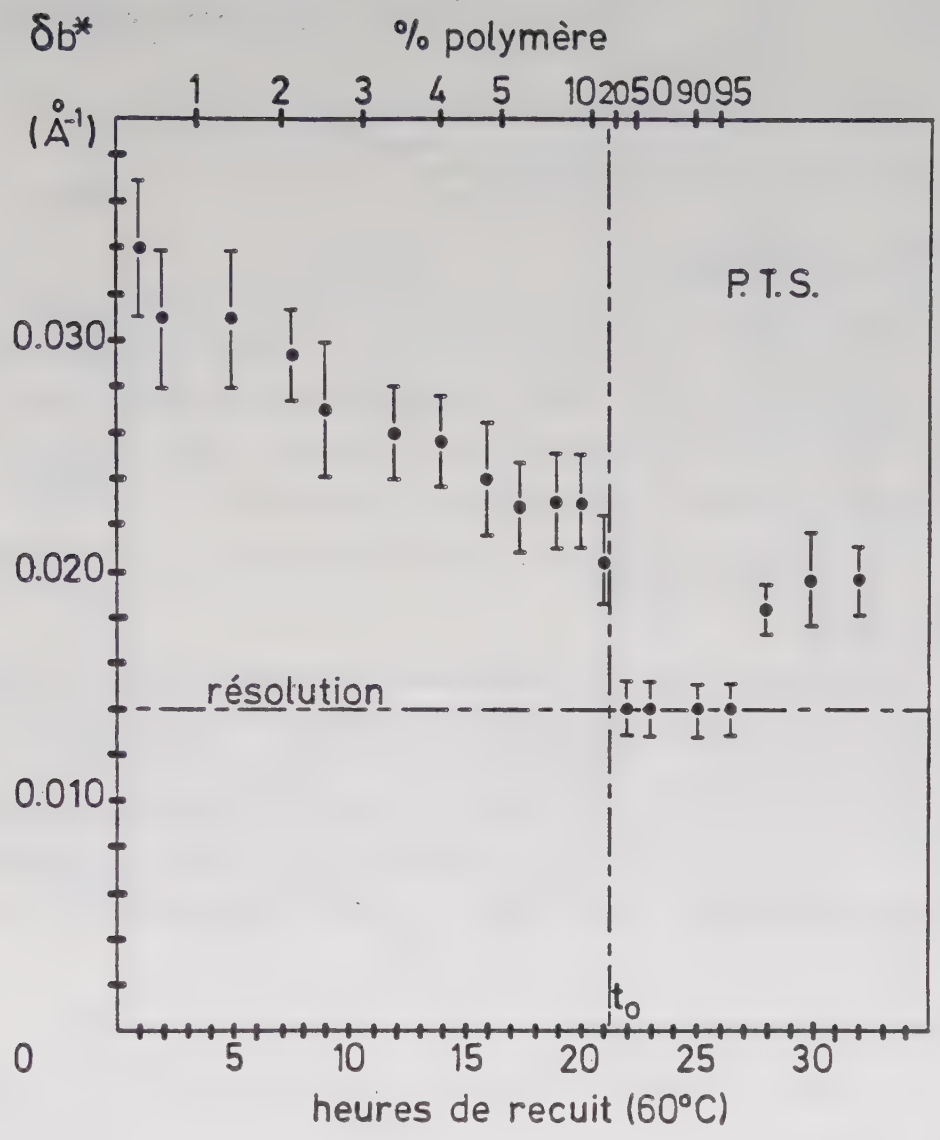


Fig. VI-11 : demie largeur à mi-hauteur de l'intensité des plans diffus en fonction du temps de recuit à 60°C pour P.T.S.

Par comparaison avec des taches de Bragg ($\lambda/2$), on vérifie que la valeur trouvée dans la zone autocatalytique correspond à la résolution.

Interprétation

== Zone d'induction

Dans toute cette zone, le taux de conversion est faible ($X_p \lesssim 15$ %) : on peut donc raisonner comme si nous avions une seule chaîne polymère dans une matrice monomère (voir appendice). Utilisant la formule de Scherrer, on en déduit une "longueur moyenne" des chaînes polymères : $\bar{I} = \frac{0,888\ \pi}{\delta b^*}$ où $\delta b^* = \delta b^*$ (expérimental) - δb^* (résolution). Le résultat est donné figure VI-12.

On trouve pour les premières chaînes polymères une longueur de 150 Å environ, soit 30 unités : c'est tout à fait l'ordre de grandeur trouvé par P. Robin (200 Å) et par notre étude des variations du module d'élasticité (paragraphe I-c) : 100 Å. $\bar{I}$ croît ensuite régulièrement et vaut au bout de 21 heures de recuit ($X_p \simeq 12$ %) 450 Å environ, soit 90 unités.

== Zone autocatalytique

La demi largeur à mi-hauteur des plans diffus atteint pratiquement immédiatement la résolution : si l'on admet qu'il est possible d'apprécier un épaississement de l'ordre du cinquième de la résolution, on trouve une limite inférieure de 1 000 Å, soit 200 unités pour la longueur des chaînes polymères. R. Mondong a montré, par microscopie électronique (I.16), que les chaînes polymères formées dans cette région avaient une longueur moyenne de 5 µm (50 000 Å) : ce résultat important sera discuté plus loin.

== Zone de fin de polymérisation

On se retrouve en fin de polymérisation dans une situation inverse par rapport au début de la polymérisation : il subsiste des chaînes monomères dans une matrice polymère. On

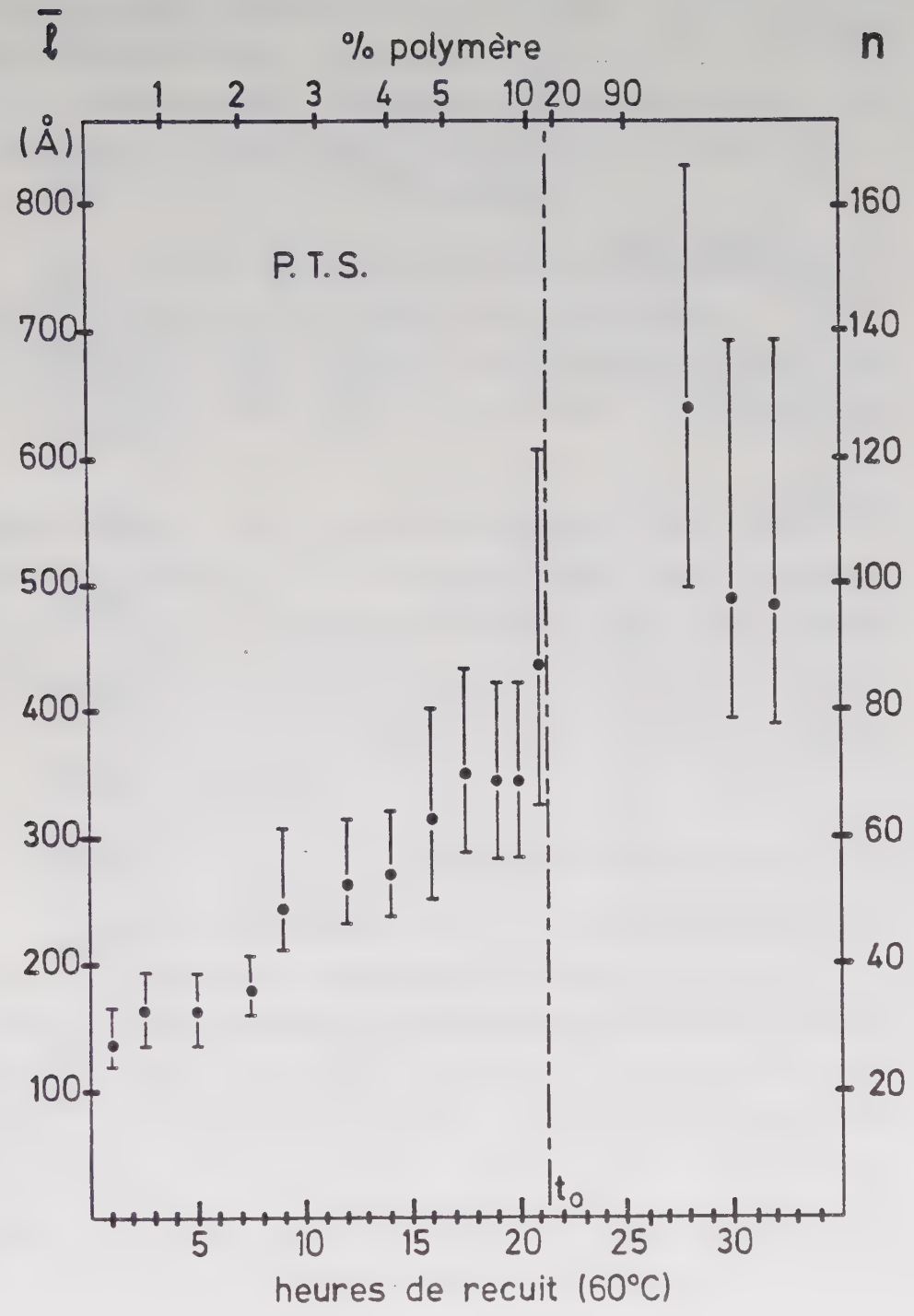


Fig. VI-12 : longueur des chaînes polymères en fonction du temps de recuit à 60°C pour P.T.S.

peut utiliser la formule de Scherrer pour évaluer la longueur moyenne de ces chaînes : on trouve une valeur de 160 Å environ, soit une trentaine d'unités ; les plans diffus créés par ces chaînes deviennent rapidement inobservables ($t \gtrsim 40$ heures), la concentration en polymère atteignant pratiquement 100 %.

== b) DNP

Le DNP étant peu sensible aux rayons X, les manipulations ont été effectuées à LURE, à température ambiante : nous avons ainsi pu gagner en intensité et en résolution (0,008 $Å^{-1}$).

R é s u l t a t s

Nous avons représenté figure VI-13 la demi largeur à mi-hauteur des plans diffus δa^* : on constate que les premiers plans diffus sont nettement plus épais que pour le PTS. Nous n'avons pas pu aller très loin dans la zone autocatalytique, de peur de brouiller les résultats par la transition de désorientation (voir chapitre VII).

I n t e r p r é t a t i o n

== Zone d'induction

La concentration en polymère étant faible ($\lesssim 15$ %), nous pouvons faire la même approximation que pour le PTS. Nous avons porté figure VI-14 la "longueur moyenne" des chaînes polymères trouvée. Les premières chaînes sont plus courtes que pour le PTS : 90 Å environ, soit 18 unités. Leur longueur varie peu jusqu'à 10 heures de recuit (X_p = 6 %) où elle commence à croître rapidement ; à 12 heures de recuit ($X_p \simeq 15$ %), on trouve $\overline{I}$ = 550 Å, soit 110 unités.

== Zone autocatalytique

On atteint immédiatement la résolution ; en admettant toujours que l'on peut apprécier le cinquième de la résolution, on trouve une limite inférieure, pour la longueur des chaînes polymères, de 2 300 Å, soit 460 unités.

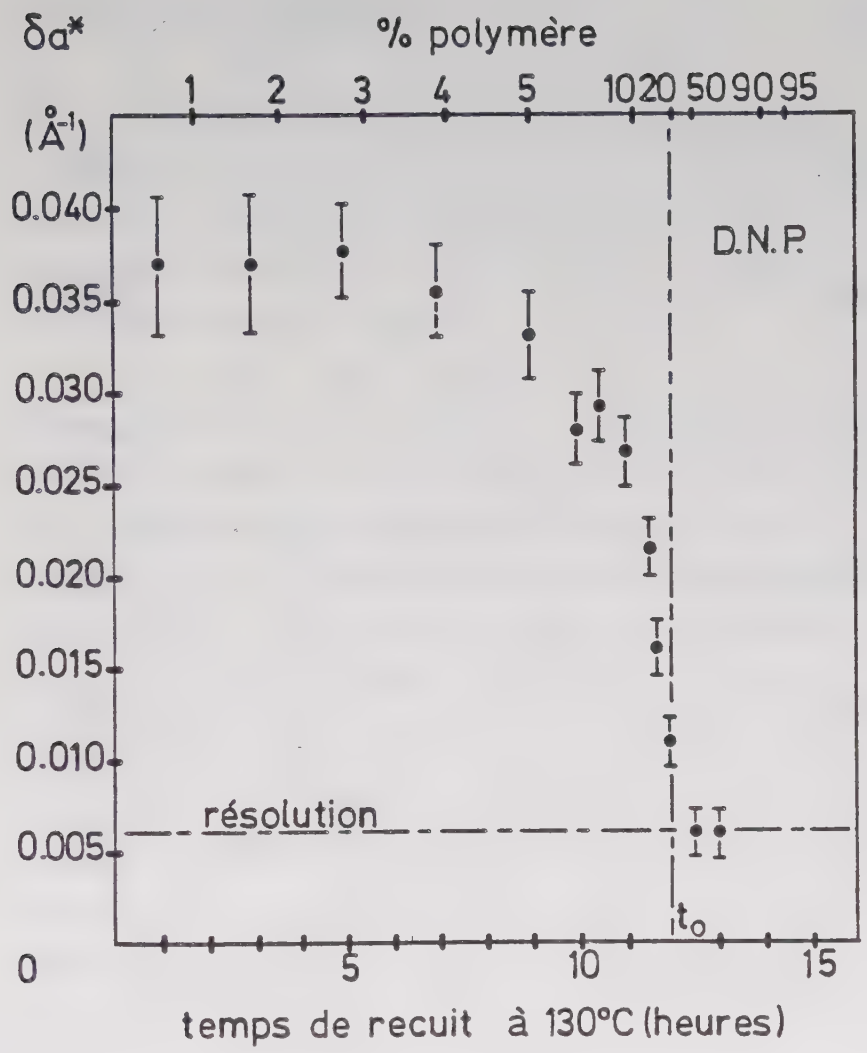


Fig. VI-13 : demie largeur à mi-hauteur de l'intensité des plans diffus en fonction du temps de recuit à 130°C pour D.N.P.

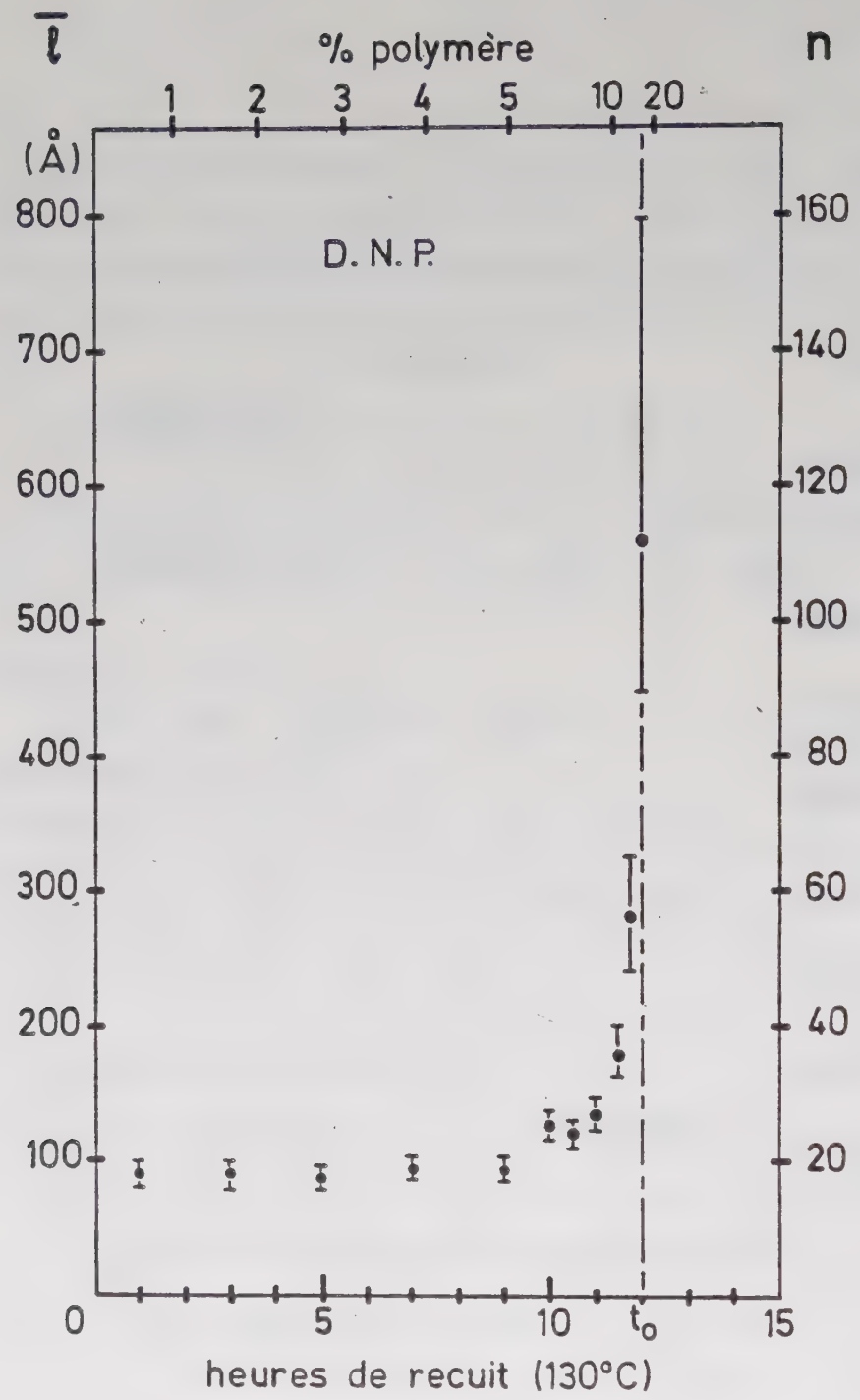


Fig. VI-14 : longueur des chaînes polymères en fonction du temps de recuit à 130°C pour D.N.P.

Avant de discuter l'ensemble de ces résultats, nous allons présenter ce qui a été trouvé par spectroscopie.

III. ETUDE SPECTROSCOPIQUE

Nous avons vu dans le chapitre III que les spectres visibles de cristaux de DNP ou de PTS faiblement polymérisés sont assez différents de ceux des poly(diacétylènes) correspondants ; ceci est tout particulièrement vrai pour le PTS dont le spectre présente aux faibles conversions un décalage de près de 50 nm vers le bleu, par rapport au poly(TS).

Il nous a donc semblé intéressant de suivre l'évolution de ces spectres en cours de polymérisation. Les cristaux devenant rapidement très absorbants, il a été nécessaire d'utiliser une technique particulière développée par D. Bloor pour le PTS (VI.7) : une goutte de solution de monomère dans un solvant est déposée sur une plaque de verre et laissée s'évaporer ; on obtient alors une zone recouverte de petits cristaux : la figure VI-15 est une photographie des cristaux typiquement obtenus. Leur forme en "cercueil" est due à une croissance incomplète. D. Bloor utilise comme substrat du papier-tissu, ce qui permet la spectroscopie U.V. ; les cristaux formés sur plaque de verre nous semblent être de meilleure qualité. La plaquette de verre est alors placée dans une platine chauffante Mettler positionnée dans le spectrographe : on peut donc effectuer une polymérisation in situ.

R é s u l t a t s

== a) PTS

Nous avons travaillé à une température de 75°C, température également utilisée par D. Bloor (VI.7). L'ensemble des spectres obtenus est représenté figure VI-16-a ; à droite, est donné le temps de recuit à 75°C en minutes. La durée d'enregistrement d'un spectre est de trois minutes. La précision en température de la platine chauffante est de l'ordre du degré : les taux de conversion que nous donnerons en nous basant sur une

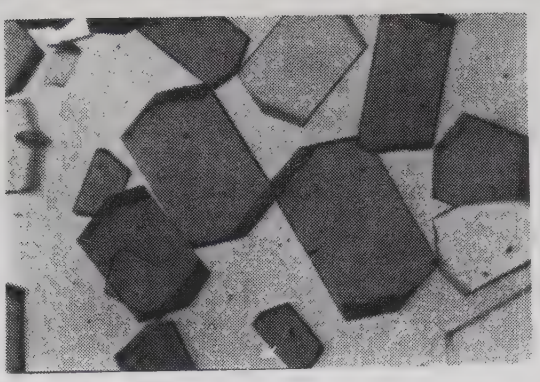
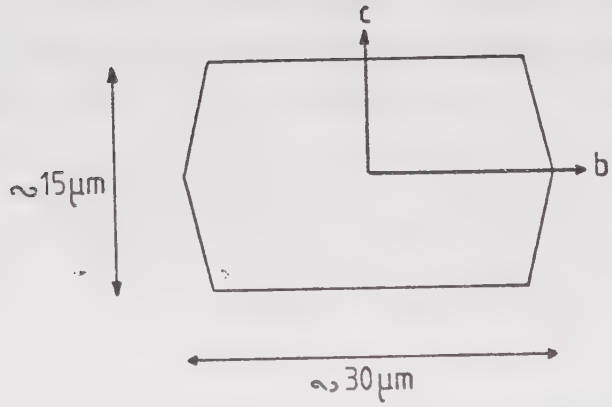


Fig. VI-15 : photographie de cristaux obtenus par évaporation sur une plaquette de verre.
les dimensions typiques des cristaux sont indiquées en-dessous



épaisseur des cristaux: quelques micromètres.

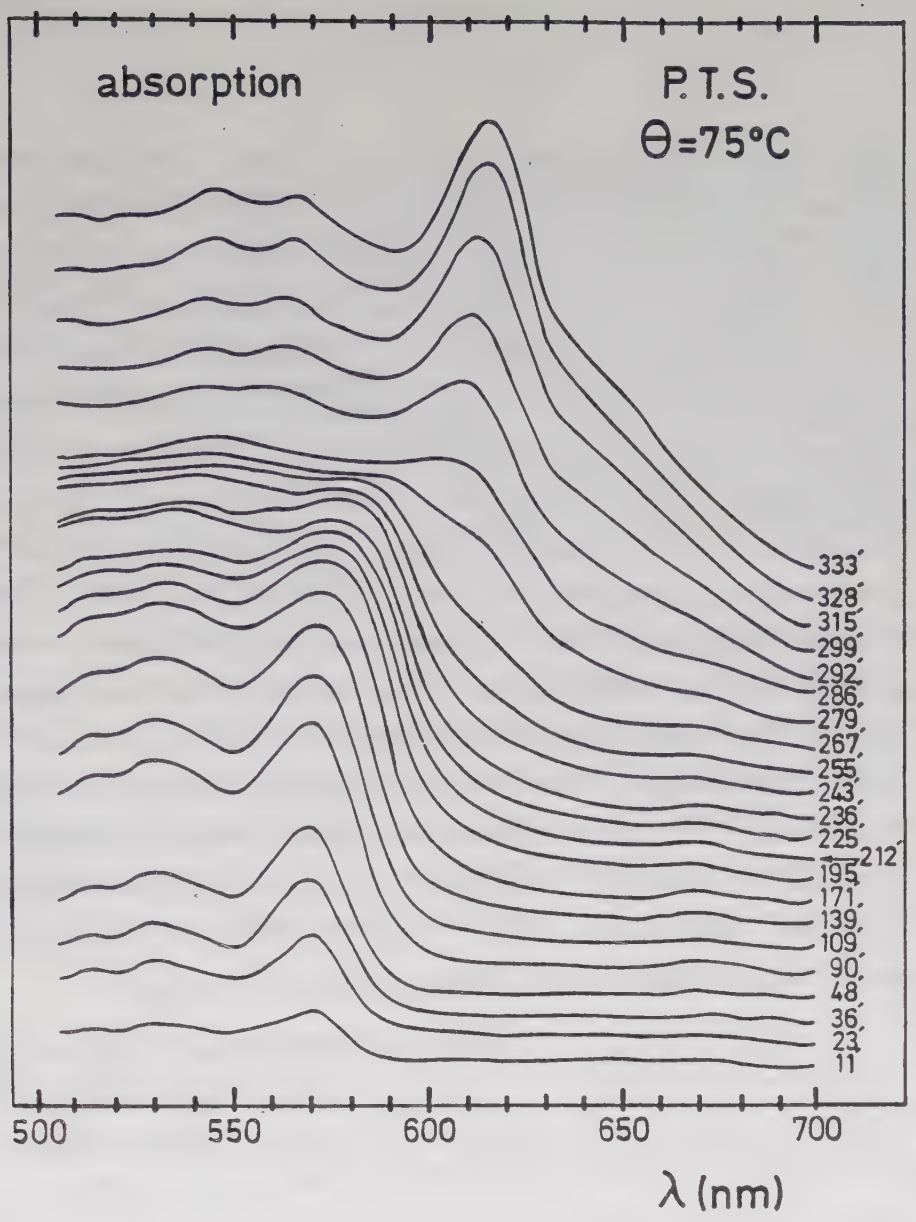


Fig. VI-16-a : variation du spectre d'absorption du P.T.S. en fonction du temps de recuit à 75°C.

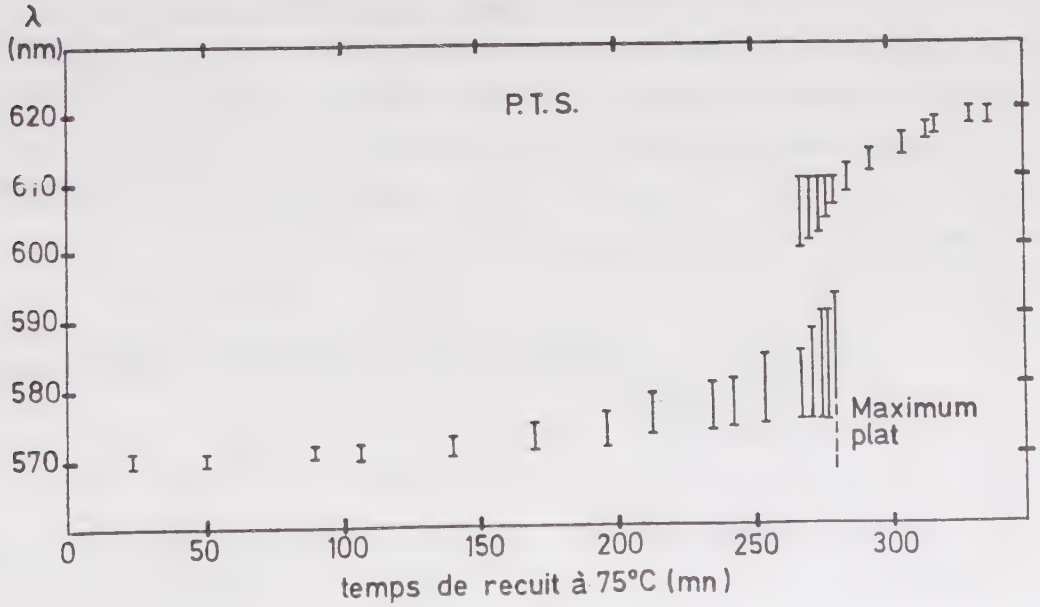


Fig. VI-16-b : longueur d'onde des pics principaux en fonction du temps de recuit à 75°C.

limite de zone d'induction t_o = 285' (VII.8) sont donc estimatifs et ne sont en fait valable qu'avant la zone autocatalytique. Nous voyons tout d'abord apparaître le pic principal, centré à 572 nm environ ; il varie peu en position jusqu'à 139' ($X_p \simeq 3$ %), où il commence à se déplacer vers le rouge en s'élargissant. A 243' ($X_p \simeq 6$ %), le pic est devenu large : on peut estimer sa position à 577 nm environ. A 255', un second pic commence à apparaître entre 600 nm et 610 nm (ce pic et sa position sont détectés par différence entre le spectre considéré et un spectre-référence pris à des temps de recuit inférieurs). Etant donné l'incertitude que nous avons sur la valeur exacte de la température, il est tout à fait possible que la région autocatalytique commence dès 255'. A 279', les deux pics sont clairement visibles et le premier pic disparaît dès 292'. Le second pic se déplace lentement vers le rouge et atteint sa position finale à 618 nm vers 333'. Cette expérience a été répétée deux fois à 75°C et une fois à 80°C et nous a donné systématiquement les mêmes résultats.

Nous avons porté fig VI-16-b la position des maxima en fonction du temps de recuit. Cette position a été déterminée, comme indiqué plus haut, à l'aide de différences entre spectres.

== b) DNP

Le cas du DNP s'est avéré défavorable : les microcristaux déposés sont des petites aiguilles et non des plaquettes ; le recouvrement était donc faible, ce qui fait que les spectres obtenus ne présentaient aucun contraste. En outre, le décalage attendu du pic central est faible, 10 nm environ. Il était donc illusoire de vouloir observer un quelconque effet dans ces conditions.

IV. DISCUSSION DES RESULTATS DE DIFFUSION DES RAYONS X & DE SPECTROSCOPIE

Nous discuterons tout d'abord le cas du PTS.

Les résultats que nous avons trouvés en spectroscopie sont très différents de ceux décrits par D. Bloor (VI.7) : il observe

un décalage continu du pic principal de 572 nm à 620 nm qu'il interprète comme étant dû à un pur effet de traction des chaînes : une traction exercée sur un chaîne diminue la conjugaison électronique et donc augmente l'énergie du maximum d'absorption. Soumettant un cristal de poly(TS) à des tractions, il trouve un décalage de 10 nm par % d'extension environ (VI.9). Les chaînes subissent en début de polymérisation une extension de 5 %, il rend ainsi bien compte du décalage total de 50 nm observé.

Pour notre part, nous pouvons dire que l'expérience présentée a été répétée plusieurs fois, en donnant le même résultat ; en outre, la surface utile étant très petite (quelques mm^2), on peut exclure l'hypothèse d'inhomogénéité de température sur la plaquette. Il reste la possibilité que les petits cristaux n'ayant pas tous la même taille polymérisent différemment : c'est un problème que D. Bloor aurait dû aussi rencontrer.

Admettant nos résultats, voyons comment ils peuvent s'expliquer. On a constaté que,sur les chaînes carotènes, polyènes ou polyénynes,l'adjonction de nouveaux maillons abaisse l'énergie du maximum d'absorption de la chaîne. Cet effet peut s'expliquer très grossièrement comme suit : schématisons la chaîne par une boîte à une dimension dans laquelle nous plaçons un électron. Lorsque la boîte est très longue, les états possibles de l'électron forment un quasi continuum. La transition entre deux états voisins demande très peu d'énergie. Lorsque nous comprimons la boîte, l'espacement entre niveaux croît et donc l'énergie de transition entre niveaux augmente. Cette image très grossière doit évidemment être raffinée, notamment par l'adjonction d'un potentiel périodique le long de la chaîne, rendant compte de la présence de maillons (VI.10). G.J.Exarhos (VI.11) a proposé une formule reliant le maximum d'absorption ΔE au nombre d'unités n de la chaîne diacétylène :

$$\Delta E = \frac{h^2}{8Ml^2} (4n + 1) + 0{,}83\ V_o\left(1 - \frac{1}{4n}\right)$$

où :

l est la longueur de la chaîne : l(nm) = 0,539n + 0,141

M la masse de l'électron

V_o l'amplitude du potentiel périodique déjà introduit.

La première partie de l'expression est cinétique, la seconde potentielle. Nous voyons donc en fin de compte que deux effets jouent simultanément :

- un effet de traction des chaînes,
- un effet de longueur des chaînes.

Si nous résumons ce qui est observé par diffusion des rayons X, on peut dire que :

. les premières chaînes polymères observées ont une longueur moyenne de 150 Å environ, soit 30 unités ;

. cette longueur croît régulièrement jusqu'à la zone autocatalytique où les chaînes deviennent très grandes : > 1 000 Å.

Nous pouvons alors proposer l'explication suivante aux spectres observés :

≡ les premières chaînes courtes provoquent une absorption à 572 nm : cette valeur est à la fois due à la longueur des chaînes et au fait qu'elles sont en extension. Le pic d'absorption est en outre assez fin (voir fig IV-4) : la distribution des longueurs des chaînes est sans doute assez piquée sur la longueur moyenne ;

≡ lorsque le taux de conversion augmente, la relaxation de la tension provoque deux effets : tout d'abord, le maximum d'absorption des premières chaînes se déplace vers le rouge et ensuite les nouvelles chaînes formées sont plus longues ; le pic s'élargit donc vers le rouge. En outre, les chaînes plus longues diffusant plus les rayons X, ceci peut expliquer que l'on voit augmenter la longueur moyenne apparente des chaînes, alors que la véritable longueur moyenne des chaînes varie assez peu ; le pic principal se déplace peu sur l'ensemble de la zone d'induction : 10 nm environ. Or, d'après les calculs effectués par G.F. Exarhos, le décalage du maximum correspondant au passage d'une chaîne de 30 unités (observée par rayons X en début de polymérisation :

voir plus haut) à une chaîne de 60 unités (vue par rayons X en fin de zone d'induction) est de 40 nm, soit quatre fois ce qui est observé expérimentalement. En résumé, on peut donc penser que c'est plutôt la largeur de la fonction de distribution de longueur de chaîne qui grandit que la valeur moyenne qui lui correspond et qui reste assez stable ;

≡ à l'arrivée dans la zone autocatalytique, des chaînes très longues se forment, créant le second pic observé. La disparition progressive du premier pic correspond à la disparition des chaînes courtes ; le déplacement du second pic de 605 nm à 620 nm peut être attribué à une relaxation des contraintes.

Remarques

⁂ Une cause possible du décalage du pic principal invoquée par certains auteurs est que les premières chaînes ont une structure butatriène : en fait, si nous regardons la figure IV-4, nous voyons que l'allure générale du spectre du PTS peu polymérisé est tout à fait la même que celle du poly(TS) et qu'elle est très différente de celle du spectre d'un diacétylène type TCDU ou DNP (en particulier, la structure vibratoire). Nous avons donc rejeté cette hypothèse.

⁂ Le spectre d'absorption du PTS totalement polymérisé donné fig VI-16-a (t(recuit) = 333') présente un flanc d'absorption de 630 nm jusqu'à 700 nm au moins. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs et n'a pas reçu encore d'explication. On remarque en outre une légère bosse entre 640 nm et 660 nm sur ce flanc. Cette bosse a été attribuée à des "états chauds" dans le cristal. Celui-ci étant à une température assez élevée (75°C), quelques états vibroniques sont excités ; la bosse correspond alors à la transition :

état vibronique + photon → exciton

Cas du DNP

Nous n'avons pu faire d'étude spectroscopique suivie pour le DNP, pour les raisons indiquées plus haut. On peut néanmoins se demander pourquoi le décalage du pic principal est aussi faible.

Nous avons dit (voir chapitre IV) que la transition optique principale était sans doute d'origine excitonique. Cette idée avait été inférée par de nombreux auteurs d'expériences de photoconductivité : sur tous les diacétylènes expérimentés, le seuil de photocourant, qui correspond à la transition bande pleine → bande vide, a une énergie plus élevée que l'énergie associée au maximum d'absorption. Le tableau suivant donne quelques valeurs.

	E(optique)	E(gap) (seuil de photocourant)
PTS	2,01 eV	2,1 eV
TCDU	2,33 eV	2,6 eV

Nous remarquons que l'écart entre les deux valeurs est nettement plus grand pour TCDU (0,3 eV) que pour PTS (0,1 eV). Il est donc probable que la transition optique dans TCDU soit moins sensible à la position de la bande vide, c'est-à-dire à la valeur du gap, que dans PTS. Si nous considérons l'effet de tension, on peut penser qu'il agit sur la valeur du gap, via une modification des longueurs des liaisons et donc des intégrales d'échanges (VI.9). Il est donc possible que l'effet de tension ait une une action plus faible pour TCDU que pour PTS. Nous n'avons pas encore effectué de manipulation sur DNP. Néanmoins, nous avions conclu, par comparaison de spectres (chapitre IV), à une identité probable des structures électroniques de DNP et TCDU.

V . MECANISME DE POLYMERISATION PROPOSE

Les résultats obtenus par diffusion des rayons X sur PTS et DNP (variation des paramètres, plans diffus) sont suffisamment semblables pour pouvoir proposer un modèle commun de polymérisation :

= les chaînes créées en tout début de polymérisation sont courtes : de l'ordre de 30 unités pour le PTS et 20 unités pour DNP. Nous avons vu dans l'étude des modules d'élasticité que les deux composés possédaient le même coefficient "A" où $A = \sqrt{\frac{2G_m}{E_p^\infty} \frac{X_p 1/2}{1 - X_p 1/2}} \frac{\overline{1}}{r}$: les rayons r que l'on peut estimer pour PTS et DNP sont très semblables ; on peut donc penser que l'existence de chaînes plus courtes dans DNP est due à des conditions élastiques moins favorables (G_m/E_p^∞ plus grand que pour PTS) ;

= à mesure que le taux de conversion augmente dans la zone d'induction, les nouvelles chaînes créées sont plus longues, car les contraintes sont un peu relaxées. La longueur moyenne des chaînes change sans doute plus lentement (le pic central d'absorption se déplace peu) ;

= lorsque l'on arrive dans la zone autocatalytique; les contraintes sont suffisamment relaxées pour permettre la croissance des chaînes longues :> 1 000 Å pour PTS, > 2 000 Å pour DNP.

Nous pouvons faire la remarque suivante : la constante de vitesse de la réaction, k, est essentiellement égale au produit $n \times \gamma$ où :
- γ est la fréquence de création d'espèces actives,
- n est la longueur des chaînes formées.

Nous avons vu dans le chapitre I que la majeure partie de l'énergie d'activation correspond à la fabrication d'espèces activées. Or, l'énergie d'activation varie très peu tout au long de la réaction ; on peut donc supposer que le facteur γ varie peu au cours de la réaction. Le rapport k/k_o des constantes de vitesse dans la zone autocatalytique et la zone d'induction est essentiellement égal au rapport des longueurs des chaînes formées dans ces zones, n/n_o.

R. Mondong (I.11) trouve une valeur de n = 5 µm. Nous avons trouvé $k/k_o = 210$; d'où une estimation de $n_o \simeq 240$ Å $\simeq$ 48 unités : c'est l'ordre de grandeur trouvé pour PTS par rayons X.

Pour le DNP, n_o = 20-30 unités, k/k_o = 140, d'où $n \sim 2\mu m$, valeur un peu plus faible que pour PTS.

Remarques

== On constate que la longueur des chaînes obtenue par diffusion diffuse varie moins vite en début de polymérisation pour le DNP que pour le PTS : il semble donc que la relaxation des contraintes dans la zone d'induction ait moins d'influence sur la longueur des chaînes formées pour DNP que pour PTS : nous n'avons pas d'explications pour ce phénomène.

== On peut se demander quel phénomène microscopique bloque la propagation des chaînes dans la zone d'induction, c'est-à-dire comment les contraintes élastiques agissent. Nous avons vu en introduction que l'on peut estimer l'énergie d'activation de propagation à environ 0,1 eV, en début de réaction. Nous proposons le mécanisme suivant :

- cette barrière de 0,1 eV est créée en début de polymérisation par interaction de type Van der Waals avec les groupements latéraux des monomères, qui ont un empilement peu favorables à la polymérisation, c'est-à-dire par des contraintes élastiques ;
- au fur et à mesure que les contraintes se relaxent, cette barrière s'abaisse et s'annule vers 15 %, début de la zone autocatalytique ;
- les extrémités actives des espèces activées ont une durée de vie finie : on peut penser que celles-ci sont des carbènes dans un état vibratoire exeité et qu'une extrémité désactivée est un carbène dans le fondamental.

La petite barrière de 0,1 eV freine alors la propagation et celle-ci s'arrête lorsque l'extrémité se désactive.

Lorsque cette barrière est supprimée, la propagation est beaucoup plus rapide et la chaîne peut se propager sur une plus longue distance avant désactivation.

A 60°C, $\frac{k}{k_o} \simeq 200$: d'après ce qui vient d'être dit :

$\frac{k}{k_o} \simeq e^{+\frac{E_A^{lente}(prop)}{kT}}$ où $E_A^{lente}(prop)$ est l'énergie d'activation de propagation dans la zone d'induction : on en déduit : $E_A^{lente}(prop) \simeq 0,16$ eV, en bon accord avec la valeur de 0,1 eV.

C H A P I T R E VII

DESORIENTATION DU POLY (DNP)

Nous avons vu dans le chapitre I que le poly (DNP) monocristallin était métastable à température ambiante : il évolue par chauffage vers une phase désorientée. Nous avons représenté Fig. VII.1 un diagramme d'A.T.D. isotherme (130°C) d'un cristal de DNP : la transition de désorientation y apparait sous forme d'un pic suivant le pic de polymérisation; une évaluation de la chaleur de transition donne $\Delta H \simeq 3.4$ kcal/mole, légèrement plus faible que la valeur trouvée par G.F. Lipscomb (I.15) : $\Delta H = 4.5 \pm 0.6$ kcal/mole

Suivant la qualité des cristaux, le pic de désorientation peut être plus ou moins rapproché du pic de polymérisation à 130°C : plus la qualité du cristal est médiocre, plus la transition apparait rapidement. Après transition, les cristaux de DNP changent légèrement d'aspect : ils apparaissent un peu mats, ce qui est du à une diffusion de la lumière sur les faces cristallines.

Nous avons tout d'abord essayé d'établir la nature de cette transition par diffusion des rayons X; nous avons ensuite tenté d'en expliquer le mécanisme moteur, essentiellement par spectroscopie visible et U.V.

I. NATURE DE LA TRANSITION

1) Diagrammes de cristal tournant

Nous avons effectué deux clichés avant et après désorientation, l'axe de rotation du cristal étant l'axe $\vec{a}$, c'est-à-dire

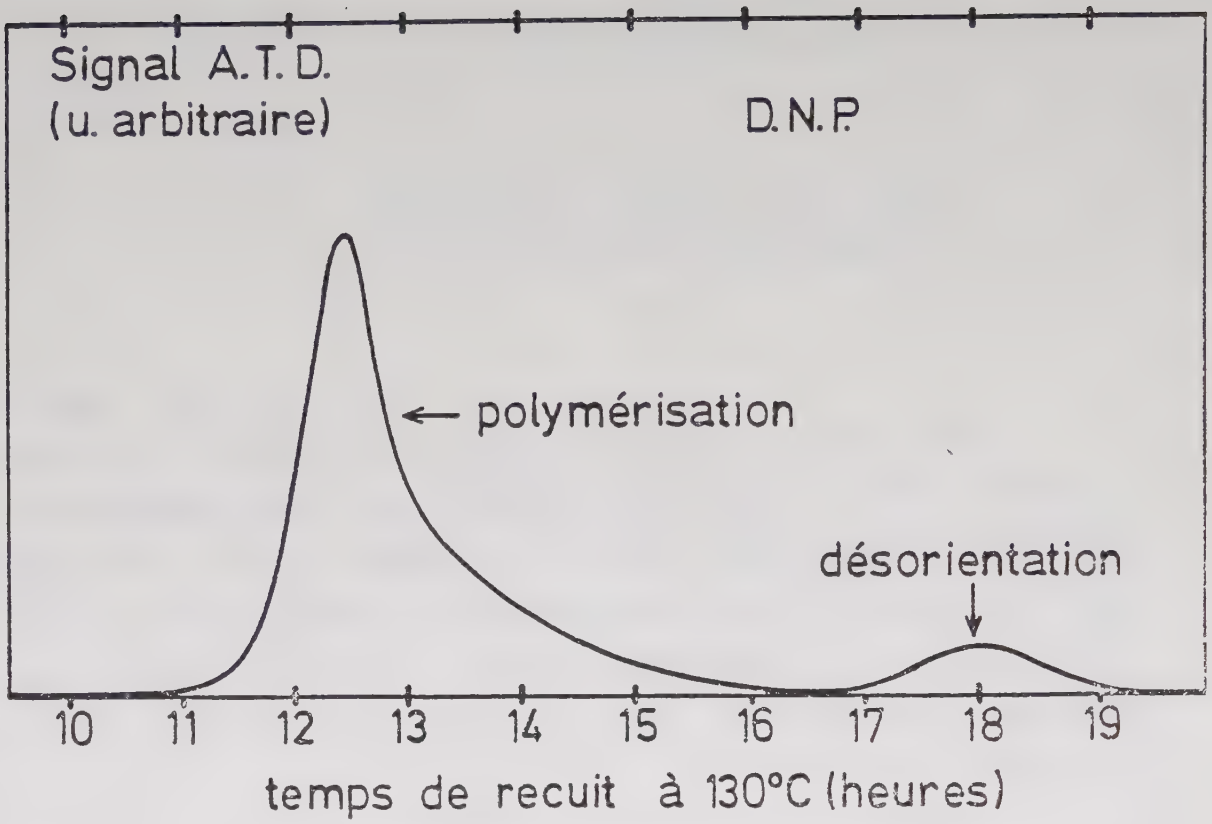


Fig. VII-1 : évolution du D.N.P. à température donnée (130°C)

l'axe des chaînes avant la transition.

a) Avant transition : poly (DNP) monocristallin

Le cliché a été effectué avec le rayonnement d'un tube au molybdène (λ = 0.703 Å), de façon à explorer une plus grande étendue de l'espace réciproque.

Le cliché obtenu est reproduit Fig. VII.2.a : les taches de Bragg apparaissent tout à fait nettes, et le paramètre "a" calculé vaut : a = 4.932 ± 0.004 Å , en accord avec le paramètre calculé sur des clichés de précession.

b) Après transition : poly(DNP) désorienté

Le cliché a été pris dans les mêmes conditions que précédemment : il est reproduit Fig. VII.2.b.; nous constatons que les rangées sont encore parfaitement nettes et ne présentent :

- ni élargissement visible lorsque h augmente, par rapport au cliché VII.2.a.
- ni élargissement, pour une rangée donnée, lorsque l'on s'éloigne du centre de celle-ci.

Par contre, par rapport au cliché VII.1.a, les taches de Bragg perdent en "netteté" lorsque sur une rangée donnée, le vecteur de diffusion croît.

Le paramètre "a" calculé vaut : a = 4.894 ± 0.004 Å : il présente donc une faible contraction de 0.03 Å (soit 6°/oo environ) par rapport à celui du poly (DNP) monocristallin.

c) Discussion

De l'existence de rangées nettes, nous pouvons déduire que les chaînes polymères restent parallèles, et conservent toutes un même paramètre a. Plusieurs types de désordre peuvent affecter l'agencement des chaînes (VII.1) : un désordre corrélé (de 2° espèce) le long de chaque chaîne, dans la direction des chaînes : il se traduirait par un élargissement des rangées lorsque h croît, à la manière d'un liquide unidimensionnel: - ceci n'est pas constaté.

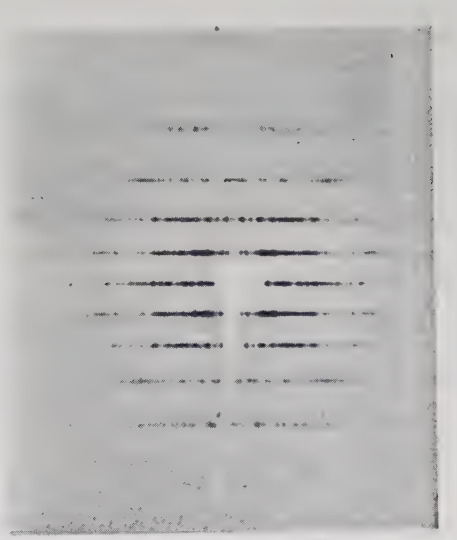


Fig. VII-1-a : cliché de cristal tournant de poly (DNP) avant transition
(l'axe des chaînes est vertical)

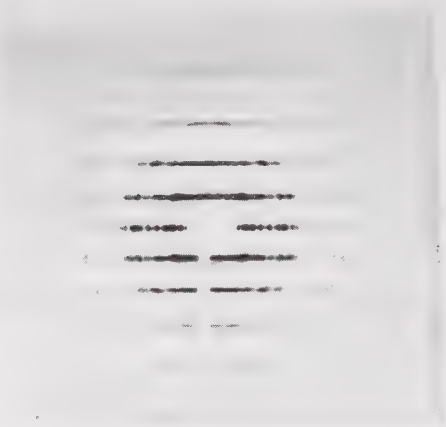


Fig. VII-1-b : cliché de cristal tournant de poly (DNP) après transition
(même cristal et même orientation que fig. VII-1-a)

- une torsion des chaînes autour d'une direction moyenne : ceci se traduirait par une augmentation de l'épaisseur des rangées lorsque l'on augmente le vecteur d'onde de diffusion dans leur plan. Ceci n'est pas constaté non plus.

Les chaînes polymères semblent donc garder un parallèlisme rigoureux : il est d'ailleurs difficile d'imaginer qu'il puisse en être autrement : si nous étendons au DNP ce qui est trouvé pour PTS, les chaînes polymères doivent avoir avant désorientation une longueur de l'ordre du µm : la structure étant assez serrée, la latitude de leurs déplacements est faible.

Nous ne pouvons malgré tout pas encore affirmer que le désordre est purement planaire, perpendiculairement à la direction a^* , il peut y avoir en outre des glissements entre chaînes dans la direction des chaînes, bien que l'argument donné plus haut (faible latitude des déplacements des chaînes les unes par rapport aux autres) rende ceci improbable. Pour établir la nature exacte de ce désordre, nous avons donc effectué des clichés de précession.

2) Clichés de précession

Les clichés présentés ont été effectués avec des cristaux ayant subi une transition de désorientation complète (plusieurs jours de recuit à 130°C).

a) Plan (okℓ)

Le cliché obtenu est représenté Fig. VII.3.a; la faible résolution du montage (collimateur de 0.8 mm) explique l'épaisseur des figures de diffraction. Nous voyons que les tâches de Bragg sont remplacées par des arcs de cercles dont l'intensité est maximale à chaque extrêmité; l'angle au centre de ces arcs est constant à la précision de nos mesures et vaut 32.8°; le cliché possède en outre deux axes de symétrie, les axes b^* et c^* du cristal avant désorientation.

Hypothèse

Nous avons alors supposé que le cristal désorienté était constitué de microcristaux ayant en commun l'axe "a" des chaînes et

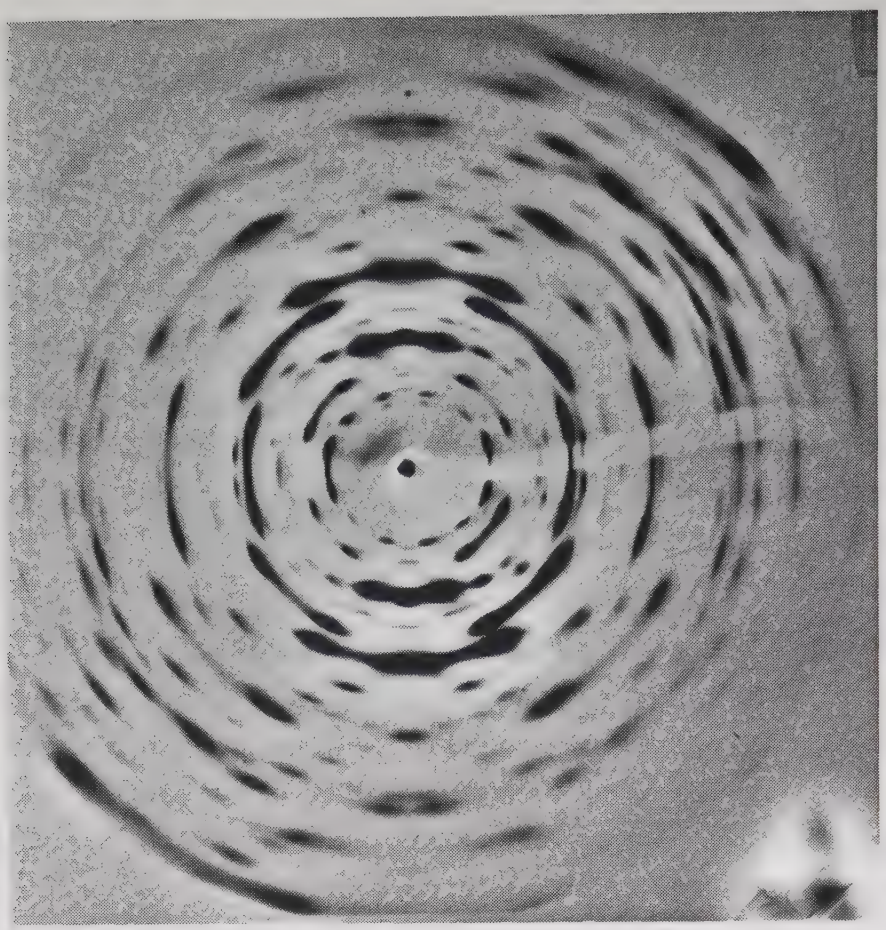


Fig. VII-3-a : cliché de précession du plan (o k l) du réseau réciproque d'un cristal de D.N.P désorienté

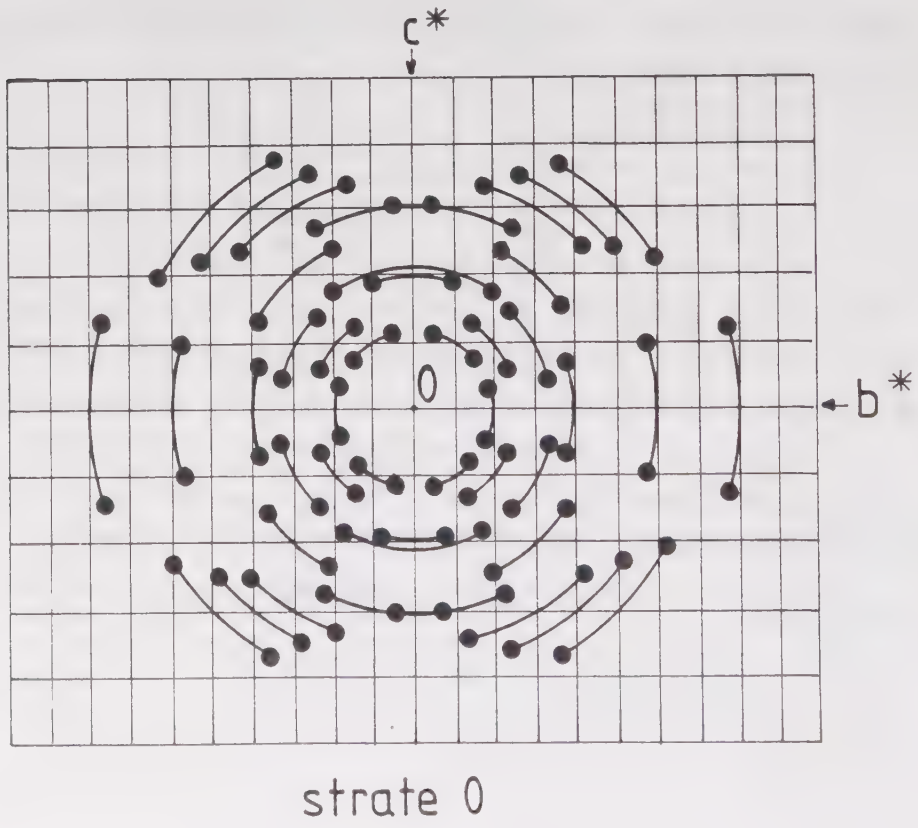


Fig. VII-3-b : modèle du plan (o k l) du réseau réciproque d'un cristal de D.N.P désorienté

ayant tourné autour de cet axe d'un angle valant au maximum ± 16.4°. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons construit le réseau réciproque correspondant .

Les axes b^* et c^* du cristal avant désorientation sont supposés être les axes b^* et c^* d'un microcristal n'ayant pas tourné autour de l'axe a; les paramètres b^* et c^* calculés en supposant les conditions d'extinction suivantes :

- $k = 2n+1$ le long de b^*
- $\ell = 2n'+1$ le long de c^*

valent : $b^* = 0.0575$ $\mathring{A}^{-1}$ et $c^* = 0.0929$ $\mathring{A}^{-1}$.

Le réseau réciproque correspondant est construit et nous le faisons tourner d'un angle de ± 16.4° autour de l'origine : le diagramme obtenu est représenté Fig. VII.3.b.

On peut grâce à ce diagramme rendre compte de toutes les diffusions observées. Pour confirmer notre hypothèse nous avons donc effectué un cliché de précession du plan (1kℓ).

b) Plan (1kℓ)

Le cliché du plan (1kℓ) est représenté Fig; VII.4.a;le paramètre a étant assez petit (4.89 $\mathring{A}$), la tache aveugle est importante. Nous avons représenté Fig. VII.4.b le plan (1kℓ) construit dans l'hypothèse des microcristaux : il rend bien compte de ce qui est observé Fig. VII.4.a. On constate en outre que le centre de rotation O" des arcs de cercle ne coïncide pas avec un noeud du réseau; l'axe $\vec{a}$, axe de rotation, ne coïncide donc pas avec l'axe $\vec{a}^*$. Les axes b^* et c^* étant perpendiculaires, on en déduit que les microcristaux doivent être monocliniques.

Pour calculer l'angle monoclinique, nous avons effectué un cliché du plan(hoℓ) : dans l'hypothèse d'une conditions d'extinction : $h + \ell = 2n+1$, on trouve : $\beta = 95.4°$, valeur très voisine de l'angle monoclinique avant désorientation (95°). Cette valeur peut être confirmée par la Fig. VII.4.b : si nous prenons le noeud O' comme origine du plan (1kℓ), la distance O'O" vaut alors : $O'O" = a^* \cos \beta^*$: on en déduit un angle $\beta = 95.7°$ en très bon accord avec la valeur déjà trouvée.

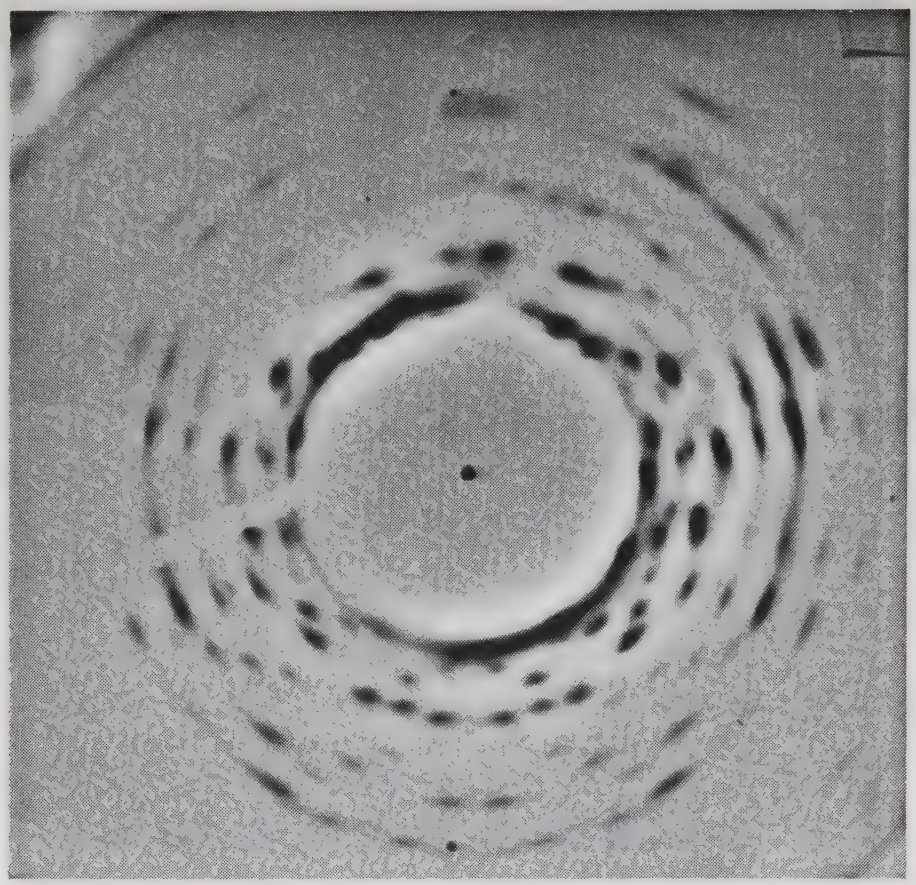


Fig. VII-4-a : cliché de précession du plan (1 k 1) du réseau réciproque d'un cristal de D.N.P désorienté

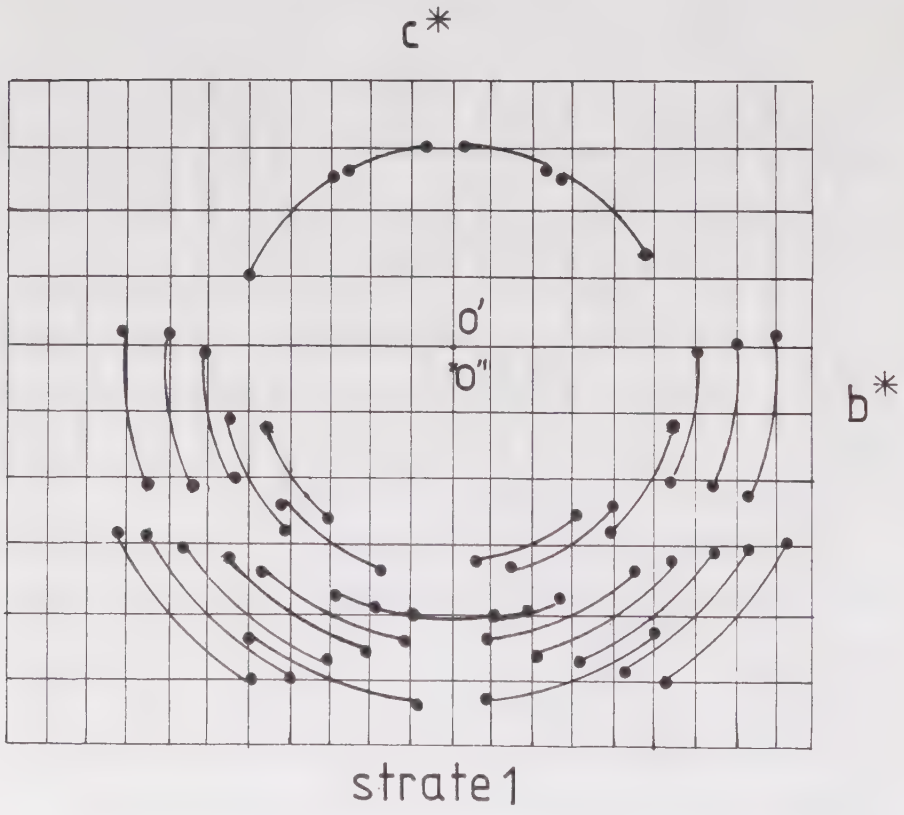


Fig. VII-4-b : modèle du plan (1 k 1) du réseau réciproque d'un cristal de D.N.P désorienté

Discussion

Notre modèle d'une texture de microcristaux rend donc bien compte de ce qui est observé.

D'après les conditions d'extinction trouvées, les microcristaux ont pour groupe d'espace $P_{21/n}$, c'est-à-dire le même groupe que le poly (DNP) monocristallin. Nous avons regroupé dans le tableau suivant les paramètres trouvés :

	microcristaux	poly(DNP)monocristallin
a :	4.894 Å	4.932 Å
b :	17.40 Å	11.98 Å
c :	10.69 Å	14.88 Å
β :	95.4 Å	95.1
V :	904.5 $Å^3$	875.7 $Å^3$

Les variations des paramètres latéraux sont donc considérables; par contre, les paramètres a et β qui fixent l'orientation des chaînes varient peu. La transition s'accompagne d'une augmentation relative de volume de 3%. Nous n'avons pas pu donner d'explication à l'angle $\gamma = 32.8$.

3) Cinétique de la transition

Nous avons effectués des clichés du plan (okℓ) au cours de la transition. Il apparait tout d'abord des arcs de cercles d'intensité maximale au centre, au milieu du plan (okℓ) du poly(DNP) monocristallin. Les arcs présentent ensuite trois maxima : au centre et aux extrêmités. Pour finir, ils ne présentent plus que deux maxima : aux extrêmités.

Le mécanisme semble donc être le suivant : les monocristaux se forment tout d'abord en conservant les axes du cristal non désorienté, et évoluent ensuite vers deux positions (± 16.4°) : l'évolution ne semble être jamais totale, c'est-à-dire que des microcristaux gardent des positions intermédiaires.

II. MECANISME MOTEUR DE LA TRANSITION

Nous avons essentiellement utilisé la spectroscopie comme méthode d'investigation : la spectroscopie visible peut nous renseigner sur la structure électronique des chaînes, à savoir par exemple si la transition ne correspond pas au passage d'une structure butatriène à une structure acétylène. La spectroscopie U.V. peut nous renseigner sur les modifications de l'environnement des groupes latéraux.

1) Spectroscopie visible

La figure VII.5 représente un spectre de réflexion du poly (DNP) désorienté : la face de réflexion est la face (010) du cristal non désorienté. Si nous comparons au spectre du poly(DNP) monocristallin représenté Fig. IV.2, nous constatons :

- un déplacement du maximum principal de 550 nm à 540 nm.
- le premier pic secondaire est passé de 508 nm à 497 nm, ce qui correspond à une variation de la fréquence de vibration associée de 1500 cm^{-1} à 1600 cm^{-1}.
- le deuxième pic secondaire est beaucoup plus visible, et est passé de 494 nm à 484 nm, soit un décalage an fréquence de vibration de 2040 cm^{-1} à 2240 cm^{-1}.

Discussion

Le maximum principal a légèrement baissé en longueur d'onde alors que les chaînes se contractent. A structure électronique constante, il aurait du croître. En outre, le paramètre "a" s'est rapproché de la valeur du paramètre d'une structure butatriène idéale : 4.87 Å ; il est donc probable que la transition s'accompagne d'une légère modification de la structure électronique des chaînes : la faiblesse de l'effet indique que ceci est plutôt une conséquence que le moteur de la transition.

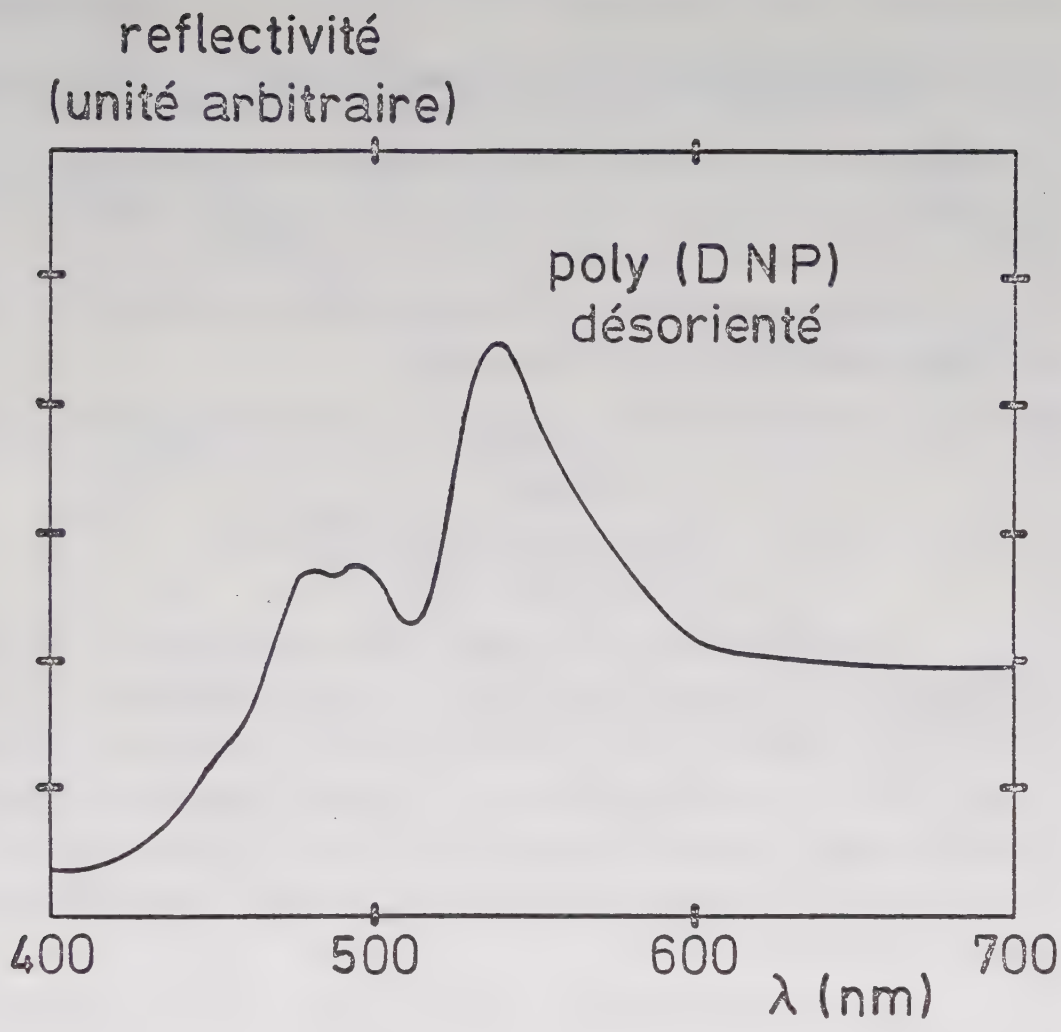


Fig. VII-5 : spectre de réflexion du poly(D.N.P.) désorienté.

La contraction des chaînes doit en outre provoquer une augmentation des fréquences de vibration ce qui est constaté (IV.7).

2) Spectroscopie U.V.

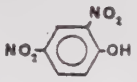
Les groupes latéraux absorbant fortement dans le proche ultra-violet, nous avons pensé que la spectroscopie U.V. par réflexion serait une technique bien adaptée pour détecter des modifications de l'environnement de ces groupements.

Les spectres ont été enregistrés de 400 nm à 240 nm, limite de bonne réflectivité des miroirs.

Nous avons représenté Fig. VII.6 les spectres obtenus pour :

- a - du monomère
- b - du polymère monocristallin
- c - du polymère désorienté

Les spectres a et b sont très semblables, avec deux maxima : à 328 nm et 269 nm environ. Dans le cas du spectre c, le premier maximum est passé de 328 nm à 359 nm. Le dinitro-2,4 phénol



en solution dans l'éthanol présente un spectre d'absorption très semblable maxima à 350 nm et 258 nm, ce qui confirme le fait que les spectres proviennent bien d'absorption sur les groupes latéraux .

Le second maximum ne semble pas varier significativement.

Discussion

Le changement assez considérable du premier maximum, passant de 328 nm à 359 nm peut s'expliquer par un changement de l'environnement des groupes; il est possible que le second maximum, correspondant à une transition électronique localisée différemment, y soit moins sensible. Ceci, allié au fait que les paramètres latéraux changent considérablement semble indiquer que les groupes latéraux sont responsables de cette transition : on peut par exemple penser à un phénomène de relaxation élastique, c'est-à-dire à un réarrangement des groupes latéraux dans des positions plus favorables.

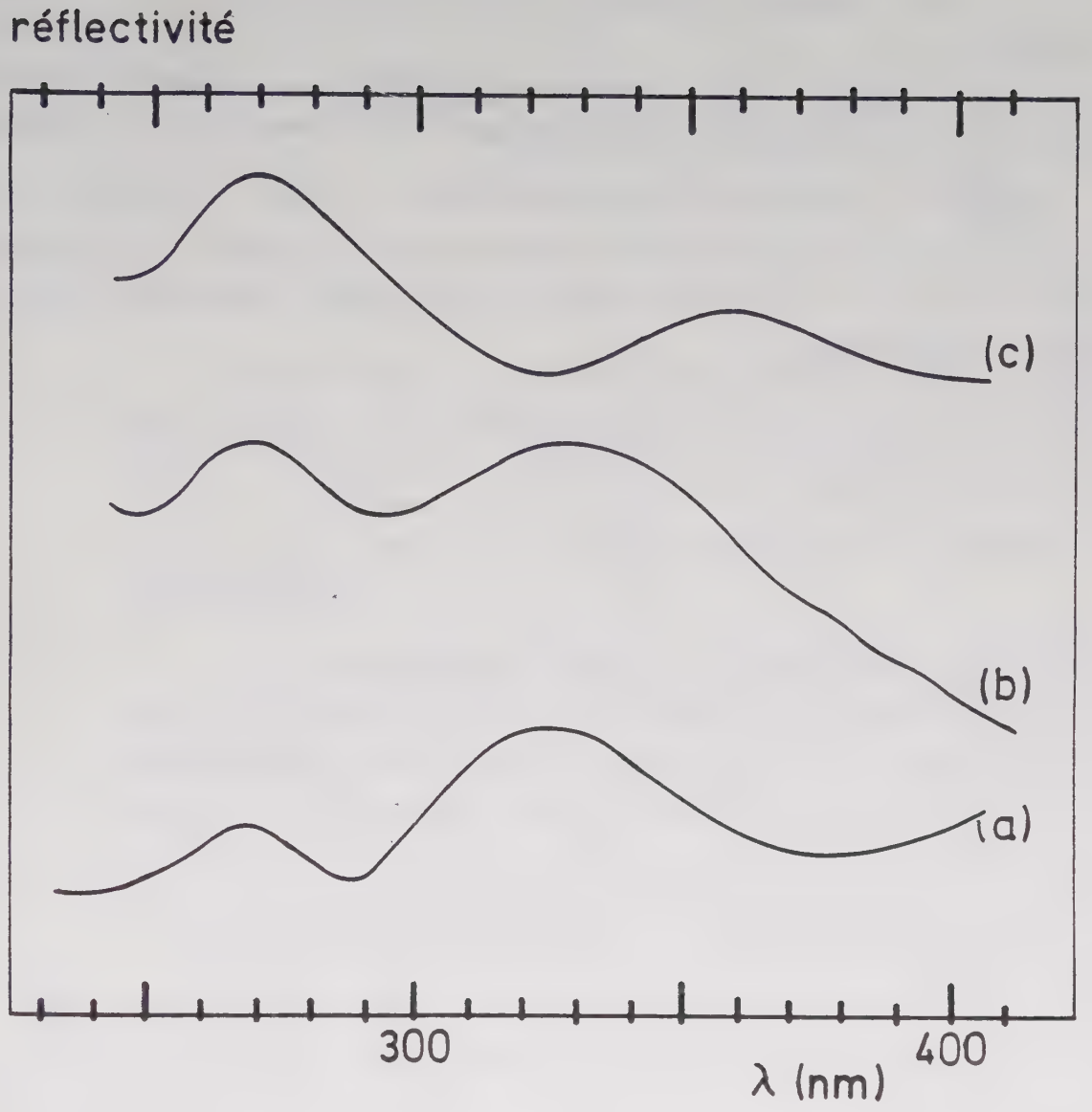
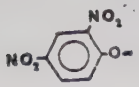


Fig. VII-6 : spectres U.V du :

(a) - monomère

(b) - polymère monocristallin

(c) - polymère désorienté

On remarque en particulier que par rapport au polymère orienté Δc (= - 4.2 Å) $\sim$ - Δb (= + 5.4 Å) ; or les groupes latéraux ont une "longueur" de 5 Å environ et sont initialement orientés selon l'axe $\vec{c}$: on peut donc penser à une rotation du groupement  autour de l'articulation - CH_2 - l'amenant dans une direction voisine de $\vec{b}$. Pour être plus précis, il faudrait disposer de la structure exacte du poly(DNP) monocristallin que nous n'avions pas.

C O N C L U S I O N

Le but de ce travail était essentiellement d'étudier en les comparant les mécanismes de polymérisation des deux diacétylènes : PTS et DNP. La synthèse de ce dernier composé nous a permis de disposer d'un produit stable vis à vis des rayons X, et donc plus facile à manipuler que PTS qui polymérise rapidement sous faisceau.

Les spectres de réflexion du poly(TS) et du poly(DNP) dans le domaine visible confirme la différence des structures électroniques des chaînes polymères de ces deux corps vue par analyse des liaisons carbone-carbone :

- structure acétylène du PTS (≠ C(R) - C ≡ C - C(R) ≠)

- structure butatriène du DNP (≠ C(R) = c = C = C(R) ≠)

Les cinétiques de polymérisation de ces deux composés, étudiées par analyse thermique différentielle, se sont révélées tout à fait identiques et caractérisées par :

. une zone de polymérisation lente ou d'induction, existant jusqu'à un taux de conversion de 15 % environ ;

. une zone de polymérisation rapide ou autocatalytique, de cinétique d'ordre un.

Le rapport des vitesses de réaction dans ces deux zones est de l'ordre de cent.

Les paramètres cristallins correspondant au paramètre des chaînes présentent des variations tout à fait semblables :

- une faible diminution de la traction exercée sur les chaînes en zone d'induction ;
- une brutale relaxation de cette contrainte dans la zone autocatalytique.

Nous avons en outre confirmé le mécanisme totalement homogène (sans nucléation) de la réaction.

L'analyse des plans diffus obtenus par diffraction des rayons X, complétée d'une expérience de spectroscopie, nous a permis de dégager les grandes lignes du mécanisme de polymérisation des deux composés :

== formation de chaînes courtes dans la zone d'induction : environ 30 unités pour PTS et 20 unités pour DNP en début de polymérisation ; les chaînes se formant au cours de l'avancement de la réaction sont plus longues, les contraintes se relaxant lentement ;

== passage à des chaînes très longues ($\sim$ µm) dans la région autocatalytique lorsque la relaxation des tensions est suffisante pour permettre une croissance des chaînes sans autre limite que les défauts cristallins rencontrés ou la désactivation des extrémités actives des chaînes.

Le poly(DNP) présente de plus une transition de désorientation, identifiée comme le passage à une texture de microcristaux ; elle met principalement en jeu les groupements latéraux.

Un approfondissement de cette étude est évidemment nécessaire ; il pourrait porter sur :

. une étude précise des corrélations interchaînes : comportement des taches de Bragg, évolution de l'intensité des plans diffus ;

. une étude détaillée à froid des spectres obtenus en cours de polymérisation : cette étude pourrait permettre une connaissance plus précise de la fonction de distribution des longueurs de chaînes, débouchant sur un calcul plus microscopique de la cinétique de polymérisation à l'état solide ;

. élaboration d'une explication qualitative du diagramme de phase de PTS à partir notamment des longueurs de chaînes trouvées. (J.P. Pouget, communication privée).

AVENIR DES POLY(DIACÉTYLÈNES)

Un des grands espoirs placés dans les poly(diacétylènes) était d'obtenir des polymères conducteurs monocristallins. Ce but n'a jusqu'à présent pas été atteint. Les tentatives de dopage ont échoué, soit que la structure compacte du cristal empêche la pénétration du dopant, soit que le dopant réagisse avec les groupes latéraux.

Une autre voie de recherche serait d'utiliser des groupes latéraux donneurs ou accepteurs. Nous voyons que dans le PTS ou le DNP les groupes latéraux ne peuvent jouer ce rôle, car tout effet de transfert groupe-chaîne est bloqué par l'articulation - CH_2 - . Or, ce groupement joue un rôle fondamental dans la polymérisation en agissant comme rotule (voir chapitre I) : les diacétylènes ayant des groupes latéraux sans articulation - CH_2- polymérisent peu ou pas. Malgré cela, les recherches se poursuivent, car les calculs de structure électronique (énergie d'ionisation, gap, ...) montrent qu'il n'existe pas d'impossibilité théorique.

Une voie actuellement beacoup plus prometteuse est celle de l'optique non linéaire : PTS a par exemple la susceptibi-

lité χ''' la plus forte jamais observée. Des cristaux de polydiacétylènes ne possédant pas de centre de symétrie ont été synthétisés et exhibent de très fortes susceptibilités χ''. Ils sont de plus "phase matchable", c'est-à-dire que l'on peut générer une lumière laser de fréquence double de la lumière laser excitatrice.

° ° ° ° °

° ° °

°

B I B L I O G R A P H I E

CHAPITRE I

I.1 : G. WEGNER; Z. Naturforschung 24 b, 824 (1969)

I.2 : R.H. BAUGHMAN; J. Polym. Sci : Polym.Phys. Ed. 12, 1511 (1974)

I.3 : J. KASSER, G.W WEGNER, E.W. FISCHER; Israel J. Chem. 10, 157 (1972)

I.4 : R.H. BAUGHMAN; J. Appl. Phys. 43, 4362 (1972)

I.5 : P. ROBIN; Thèse

I.6 : Von D. KOBELT, E.F. PAULUS; Acta Cryst. B 30, 232 (1974)

I.7 : M. KERTESZ, J. KULLER, A. AZMAN; Chem. Phys. Lett. 56, 18 (1978)

I.8 : R.R. CHANCE, J.M. SOWA; J. Am. Chem. Soc. 99, 6703 (1977)

I.9 : D. BLOOR, L. KOSKI, G.C. STEVENS, F.H. PRESTON, D.J. ANDO; J. of Material Sci. 10, 1678 (1975)

I.10: M. BERTAUD (Groupe de Physique des Solides de l'E.N.S.); Communication privée

I.11: R.R. CHANCE, G.N. PATEL; J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed. 16, 859 (1978)

I.12: C. BUBECK, H. SIXL, W. NEUMANN; Chem. Phys. 48, 269 (1980)

I.13: G.N. PATEL, R.R. CHANCE, E.A. TURI, Y.P. KHANNA; J. Am. Chem. Soc., 100, 6644 (1978)

I.14: C. BUBECK, H.SIXL, H.C. WOLF; Chem. Phys. 32, 231 (1978)

I.15: R.H. BAUGHMAN; J. Chem. Phys. 68, 3110 (1978)

I.16: R. MONDONG, H. BASSLER; Chem. Phys. Lett. 78, 371 (1981)

I.17: J.N. PATILLON, P. ROBIN, P.A. ALBOUY, J.P. POUGET, R. COMES; à paraître dans Molecular Crystals and Liquid Crystals.

I.18: G.F. LIPSCOMB; Thèse

CHAPITRE II

II.1: G.N. PATEL; à paraître dans J. Polym. Sci : Polym. Phys. Ed.

II.2: P.S. KALYANARAMAN, A.F. GARITO, A.R. McGHIE, K.N. DESAI; Makromol. Chemie, 180, 1393 (1979)

CHAPITRE III

III.1 : P. DAGNEAUX, C. DEPANTEX, P. DHEZ, Y. FARGE, R. FOURME, P.H. GUYON, P. JAEGLE, S. LEACH, R. LOPEZ-DELGADO, G. MOREL, R. PINCHAUX, P. THIRY, C. VERMEIL, F. WUILLEUMIER; Ann. Phys. 9, 9 (1975)

III.2 : GOLDSMITH, WATERMAN, HISCHHORN; "Handbook of Thermophysical Properties of Solid Materials". Vol. 1, The Macmillan Company, N.Y. (1961)

CHAPITRE IV

IV.1 : M.R. PHILPOTT; Chem. Phys. Lett. 50, 18 (1977)

IV.2 : W.F. LEWIS, D.N. BATCHELDER; Chem. Phys. Lett. 60, 232 (1979)

IV.3 : H. MULLER, C.J. ECKARDT, R.R. CHANCE, R.H. BAUGHMAN; Chem. Phys. Lett. 50, 22 (1977)

IV.4 : Z.IQBAL, R.R. CHANCE, R.H. BAUGHMAN; J. Chem. Phys. 66, 5520 (1977)

IV.5 : Ch. MINOT; Thèse (CNET)

IV.6 : D. BLOOR, R.J. KENNEDY, D.N. BATCHELDER; J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed. 17 , 1355 (1979)

IV.7 : D.N. BATCHELDER, D. BLOUR; J. Polym. Sci.:Polym.Phys. Ed. 17, 569 (1979)

CHAPITRE VI

VI.1 : H. GRIMM, J.D. AXE, C. KROHNKE; à paraître dans Phys. Rev.

VI.2 : V. ENKELMANN, R.J. LEYRER, G. WEGNER; Makromole. Chem. 180, 1787 (1979)

VI.3 : B.W. ROSEN, E. FRIEDMAN; "Mechanics of Whisker reinforced composites", Chap. 7, pp. 197-244 dans "Whisker Technology", Wiley interscience, N.Y. (1970)

VI.4 : W. VOIGT; "Lehrbuch der Kristallphysik", Teubner, Berlin(1910)

VI.5 : R.J. LEYRER, G. WEGNER, W. Wettling; Ber. Bunsenges.Phys. Chem. 82, 697 (1978)

VI.6 : W. HERSEL, H. SIXL, G. WEGNER; Chem. Phys. Lett. 73, 288 (1980)

VI.7 : D. BLOOR, R.L. WILLIAMS, D.J. ANDO; Chem. Phys. Lett. 78 , 371 (1981)

VI.8 : A.R. McGHIE, P.S. KALYANARAMAN, A.F. GARITO; J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed? 16, 335 (1978)

VI.9 : D.N. BATCHELDER, D. BLOOR ; J. Phys. C : Solid State Physics 11, L 629 (1978)

VI.10 : H. KUHN; Fortschr. Chem. Org. Naturst. 17, 404 (1959)

VI.11 : G.J. EXARHOS, W.M. RISEN Jr, R.H. BAUGHMAN; J. Am. Chem. Soc., 98, 481 (1976)

CHAPITRE VII

VII.1 : B.K. VAINSHTEIN; "Diffraction of X-Rays by chain molecules". Elsevier Publishing Company (1966)

A P P E N D I C E

Le problème de la diffusion des rayons X par une assemblée de chaînes polymères dans une matrice monomère est très complexe ; nous allons établir dans cet appendice quelques formules générales et voir comment nous pouvons les simplifier pour permettre un calcul.

I. INTENSITE DIFFUSEE PAR UN CRISTAL

L'intensité diffusée par un cristal s'écrit de manière générale (I.5) :

$$I(\vec{q}) = \sum_n \sum_p F_n^* \; F_{n+p} \quad e^{i\vec{q}.\vec{R}p}$$

où F_n est le facteur de structure de la maille "n"

$\vec{R}_n$ le vecteur repérant sa position.

Nous pouvons toujours écrire : $F_n = \langle F \rangle + \phi_n$

où $\langle F \rangle = \frac{1}{N} \sum_n F_n$ est un facteur de structure moyen, N étant le nombre de mailles du cristal et où ϕ_n représente l'écart à la moyenne de F_n ; cet écart peut être dû à l'agitation thermique, à des défauts, etc...

Donc :

$$I(\vec{q}) = \sum_n \sum_p |\langle F \rangle|^2 \; e^{i\vec{q}.\vec{R}p} + \sum_n \sum_p (\langle F \rangle^* \; \phi_{n+p} + \langle F \rangle \; \phi_n^*) \; e^{i\vec{q}.\vec{R}p}$$

$$+ \sum_n \sum_p \phi_n^* \quad \phi_{n+p} \; e^{i\vec{q}.\vec{R}p}$$

Le second terme est nul, car $\langle \phi_n \rangle = 0$ et donc

$$I(\vec{q}) = \underbrace{N \, |\langle F \rangle|^2 \sum_p e^{i\vec{q}.\vec{R}p}}_{I_B(\vec{q})} + \underbrace{N \sum_p \langle \phi_n^* \, \phi_{n+p} \rangle \, e^{i\vec{q}.\vec{R}p}}_{I_D(\vec{q})}$$

$I_B(\vec{q})$: intensité de Bragg - ce terme donne la diffraction de Bragg aux noeuds du réseau réciproque définissant le réseau moyen.

$I_D(\vec{q})$: intensité diffuse - c'est l'intensité diffuse résultant de l'écart du cristal réel au cristal moyen.

II. MODELE UTILISE

Nous allons considérer un cristal partiellement polymérisé comme un alliage de monomère M et de polymère P ; l'hypothèse essentielle que nous allons faire est qu'unités monomères et polymères se trouvent aux noeuds d'un même réseau tridimensionnel parfait ; cette hypothèse est bien vérifiée expérimentalement (voir fig 1).

Soit :
- F_n le facteur de structure du monomère
- F_p le facteur de structure du polymère
- C_M la concentration en monomère
- C_p la concentration en polymère

alors : $\langle F \rangle = C_M F_M + C_p F_p$

$$\phi_n = \begin{cases} F_M - \langle F \rangle = C_p (F_M - F_p) & \text{si le site n est occupé par un monomère} \\ F_p - \langle F \rangle = C_M (F_p - F_M) & \text{dans le cas contraire} \end{cases}$$

En décomposant sur les trois axes du réseau, on peut écrire :

$$I_D = N \sum_{i=a}^{C} \sum_{p_i} \langle \phi_n^* \, \phi_{n+p_i} \rangle \, e^{i\vec{q}.p_i\vec{a}_i}$$

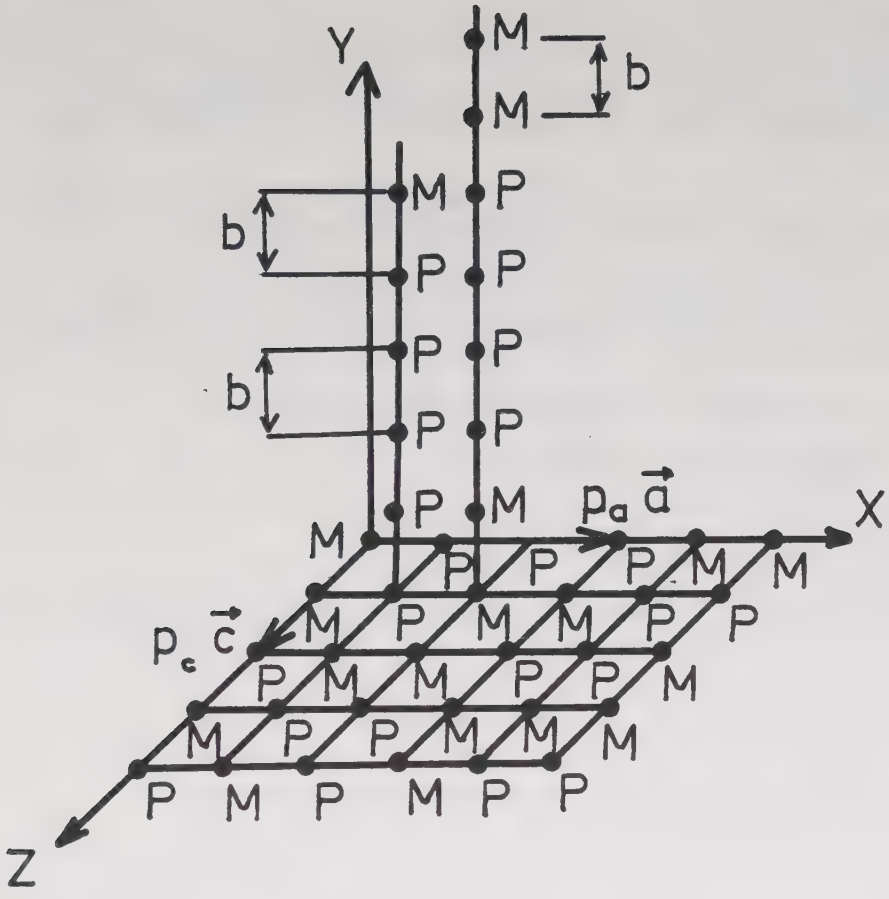


Fig. 1 : schéma d'un cristal partiellement polymérisé:

M : monomère

P : polymère

où p_i est un entier positif ou négatif.

Introduisons les fonctions de corrélation $\alpha^{KL}(p_i)$ définies par :

$\alpha^{KL}(p_i)$ est la probabilité qui, ayant une unité de type K en n il y ait une unité de type L en $n + p_i$

alors

$$\langle \phi_n \phi_{n+p_i} \rangle = C_M \alpha^{MM}(p_i) |\phi_M|^2 + C_p \alpha^{PP}(p_i) |\phi_p|^2 + C_M \alpha^{MP}(p_i) \phi_M^* \phi_p + C_p \alpha^{PM}(p_i) \phi_M \phi_p^*$$

$$= C_M C_p |F_M - F_p|^2 (\alpha^{PP}(p_i) + \alpha^{MM}(p_i) - 1)$$

En utilisant les relations générales :

$$\alpha^{MP} + \alpha^{MM} = \alpha^{PM} + \alpha^{PP} = 1$$

d'où :

$$I_D = N C_M C_p |F_M - F_p|^2 \sum_{i=a}^{C} \sum_{p_i} (\alpha^{PP}(p_i) + \alpha^{MM}(p_i) - 1) e^{i\vec{q}.p_i\vec{a}_i}$$

III. EVALUATION DE I_D

1er cas : début de polymérisation - $C_p \ll 1$

Dans ce cas $\alpha^{MM}(p_i) \simeq 1$ quel que soit p_i, et $C_M \simeq 1$

d'où

$$I_D = N C_p |F_M - F_p|^2 \sum_{i=a}^{C} \sum_{p_i} \alpha^{PP}(p_i) e^{i\vec{q}.p_i\vec{a}_i}$$

Si nous supposons que la polymérisation procède de manière homogène, sans nucléation, les corrélations latérales interchaînes sont nulles :

$\alpha^{PP}(p_a) = \alpha^{PP}(p_c) = C_p$ quel que soient p_a et p_c différents de 0

$\simeq 0$

alors :

$$I_D(\vec{q}) = N\, C_p\, |F_M - F_p|^2 \sum_{p_b} \alpha^{PP}(p_b)\, e^{i\vec{q}.p_b\vec{b}}$$

Le problème se résume alors au calcul de $\alpha^{PP}(p_b)$.

a) Les chaînes polymères ont toutes même longueur : $\bar{N}.b$

Nous supposons qu'il n'existe pas de corrélations entre chaînes polymères le long de l'axe $\vec{b}$. Dans ce cas :

- si $|p_b| > \bar{N}$: $\alpha_{pp}(p_b) = 0$
- sinon le site origine peut prendre $\bar{N} - |p_b|$ positions pour lesquelles une unité polymère se trouve à une distance $p_b b$; chaque position a une probabilité $\frac{1}{\bar{N}}$ d'être choisie ; d'où $\alpha_{pp}(p_b) = 1 - \frac{|p_b|}{\bar{N}}$.

La fonction de corrélation est représentée figure 2.

La transformation de Fourier de $\alpha^{PP}(p_b)$ vaut :

$$\frac{1}{\bar{N}} \frac{\sin^2 \frac{\bar{N} q_b b}{2}}{\sin^2 \frac{q_b b}{2}} \quad \text{où} \quad \vec{q}.\vec{b} = q_b b \quad , \quad \text{d'où :}$$

$$I_D = n_p\, |F_M - F_p|^2 \frac{\sin^2 \frac{\bar{N} q_b b}{2}}{\sin^2 \frac{q_b b}{2}} \quad \text{où} \quad n_p = \frac{C_p N}{\bar{N}} : \text{nombre de chaînes polymères}$$

C'est une fonction périodique (fonction de Laue), de période $b^* = \frac{2\pi}{b}$ et de demi-largeur à mi-hauteur $\Delta q_{1/2} = \frac{0{,}888\ \pi}{\bar{N} b}$ (Formule de Scherrer).

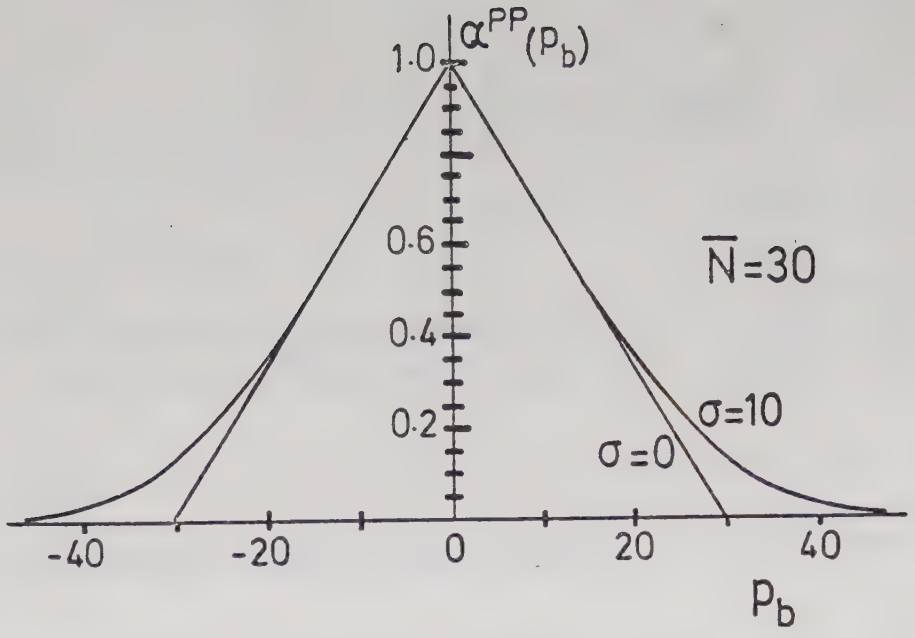


Fig. 2 : fonction de corrélation "polymère-polymère" dans un milieu dilué (concentration en polymère faible). L'écart-type 0 correspond au cas où toutes les chaînes ont même longueur.

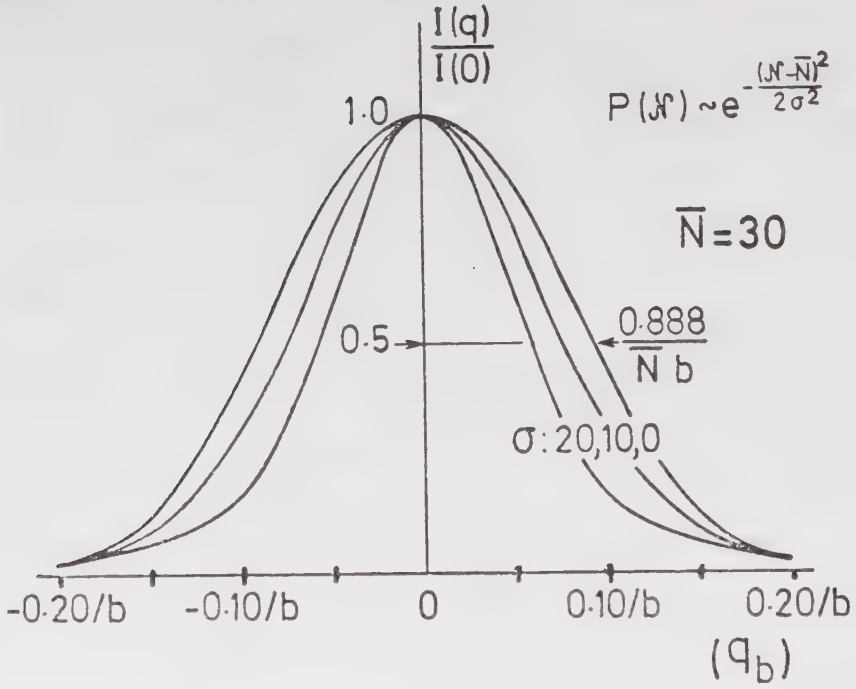


Fig. 3 : comparaison des intensités diffusées par différentes distributions de longueurs de chaînes.

Nous obtenons dans l'espace réciproque des plans diffus, perpendiculaires à l'axe $\vec{b}$ et passant par les noeuds du réseau réciproque moyen.

b) Il existe une distribution de longueurs des chaînes

(Nous supposons toujours que les chaînes sont indépendantes)

C'est une hypothèse beaucoup plus réaliste. Soit $P(N)$ la fonction de distribution : $P(N) = \frac{n_N}{n_p}$ où n_N est le nombre de chaînes de longueur Nb et n_p le nombre total de chaînes : $n_p = \sum_N n_N$.

Le résultat est immédiat : $I_D = \sum_N n_N I_N$ où

$$I_N = |F_M - F_p|^2 \frac{\sin^2 N\frac{q_b b}{2}}{\sin^2 \frac{q_b b}{2}} .$$

Retrouvons ceci en calculant la fonction de corrélation α^{PP}.

$$\alpha^{PP}(p_b) = \sum_{N=|p_b|+1}^{\infty} \left(1 - \frac{|P_b|}{N}\right) p(N)$$ où $p(N)$ est la probabilité que l'unité polymère origine soit sur une chaîne de longueur $N.b$.

$$\text{Or} \quad p(N) = \frac{N\, n_N}{N\, C_p} = \frac{N\, n_p\, P(N)}{N\, C_p}$$

d'où

$$\alpha^{PP}(p_b) = \sum_{N=p_b+1}^{\infty} \left(1 - \frac{|P_b|}{N}\right) \frac{N\, n_p\, P(N)}{N\, C_p}$$

$$= \frac{n_p}{N\, C_p} \sum_{N=|p_b|+1}^{\infty} \left(1 - \frac{|P_b|}{N}\right) N\, P(N)$$

Donc :

$$I_D(\vec{q}) = n_p |F_M - F_p|^2 \sum_{p_b=-\infty}^{\infty} \sum_{N=|p_b|+1}^{\infty} \left(1 - \frac{|p_b|}{N}\right) P(N)\, e^{i\vec{q}.p_b\vec{b}}$$

$$= n_p |F_M - F_p|^2 \sum_N P(N) \frac{\sin^2 \frac{N q_b b}{2}}{\sin^2 \frac{q_b b}{2}}$$

$$= \sum_N n_N I_N \qquad \text{puisque} \qquad P(N) = \frac{n_N}{n_p}$$

On retrouve bien l'expression donnée plus haut.

Nous avons effectué quelques calculs en utilisant une fonction de distribution gaussienne :

$$P(N) \sim e^{-\frac{(N - \bar{N})^2}{2\sigma^2}}$$

Nous avons représenté figure 2 une comparaison de la fonction de corrélation $\alpha^{PP}(p_b)$ pour $\bar{N} = 30$, $\sigma = 0$ (une seule longueur de chaîne) et $\sigma = 10$.

La figure 3 représente les intensités relatives diffusées par des distributions de chaînes de même longueur moyenne $\bar{N} = 30$, mais d'écart-type σ variable. La diminution de la demi largeur à mi-hauteur lorsque σ augmente provient de ce que ce sont les chaînes les plus longues qui diffusent le plus.

Les profils peuvent être essentiellement distingués par leur pied qui est toujours plus difficile à estimer en pratique.

2ème cas : C_p n'est pas négligeable

Le problème est alors très complexe et demande de grosses simplifications : pour chercher comment l'effet de concentration pouvait modifier les intensités diffusées, nous avons eu recours à un modèle simple.

Hypothèse du modèle

- Le mécanisme de polymérisation est traité comme une interaction entre premiers voisins. L'intensité de cette interaction est fixée par un paramètre ajustable : $\bar{N} \times b$, longueur moyenne des chaînes polymères formées.
- Les chaînes polymères sont indépendantes les unes des autres :

$$\alpha^{PP}(p_a) = \alpha^{PP}(p_c) = c_p$$
$$\alpha^{MM}(p_a) = \alpha^{MM}(p_c) = C_M \quad \text{quels que soient } p_a,\ p_c \neq 0$$

Donc

$$I_D(\vec{q}) = N\, C_M\, C_p\, |F_M - F_p|^2 \sum_{P_b} (\alpha^{PP}(p_b) + \alpha^{MM}(p_b) - 1)\ e^{i\vec{q}\cdot p_b\vec{b}}$$

Les hypothèses de ce modèle seront discutées plus loin.

Le problème du calcul de $I_D(\vec{q})$ revient donc essentiellement à évaluer $\alpha^{PP}(p_b)$ et $\alpha^{MM}(p_b)$. Or, d'après la première hypothèse :

$$\alpha^{PP}(p_b) = \sum_{P_1=M,P} \cdots \sum_{P_{p_b-1}=M,P} \alpha^{PP_1}(1) \ldots \alpha^{P_{p_b-1}P}(1)$$

Introduisons la matrice de corrélation entre premiers voisins :

$$[\alpha(1)] = \begin{pmatrix} \alpha^{PP}(1) & \alpha^{PM}(1) \\ \alpha^{MP}(1) & \alpha^{MM}(1) \end{pmatrix}$$

avec : $\alpha^{PM}(1) + \alpha^{PP}(1) = 1$

$\alpha^{MP}(1) + \alpha^{MM}(1) = 1$

Donc :

$$\alpha^{PP}(p_b) = \{[\alpha(1)]^{pb}\}^{PP}$$

De même :

$$\alpha^{MM}(p_b) = \{[\alpha(1)]^{pb}\}^{MM}$$

Evaluons $[\alpha(1)]$:

Nous avons la relation :

$$\underbrace{\text{Nombre de paires}\{P\text{-}M\}}_{\text{Nombre de paires}\{P\text{-}M\}} = \underbrace{\text{Nombre d'unités P}}_{\text{Nombre d'unités P}} \times \alpha^{PM}(1)$$

Prenons comme définition de $\bar{N}$, nombre moyen de chaînons d'une chaîne :

$$\bar{N} = \frac{\text{Nombre d'unités polymères dans le cristal}}{\text{Nombre de chaînes polymères dans le cristal}}$$

Or, le nombre de chaînes polymères est égal au nombre de paires {P-M}. On en déduit immédiatement :

$$\alpha^{PM}(1) = \frac{1}{\bar{N}}$$

De même :

$$\underbrace{\text{Nombre de paires }\{M\text{-}P\}}_{\text{Nombre de paires }\{M\text{-}P\}} = \underbrace{\text{Nombre d'unités M}}_{\text{Nombre d'unités M}} \times \alpha^{MP}(1)$$

$$= \underbrace{\text{Nombre de paires }\{P\text{-}M\}}_{\text{Nombre de paires }\{P\text{-}M\}}$$

$$= \frac{1}{\bar{N}} \times \underbrace{\text{Nombre d'unités P}}_{\text{Nombre d'unités P}}$$

d'après ce qui précède. Donc : $\alpha^{MP}(1) = \frac{C_p}{C_m} \times \frac{1}{\bar{N}}$ et

$$[\alpha(1)] = \begin{pmatrix} 1 - \frac{1}{\bar{N}} & \frac{1}{\bar{N}} \\ \frac{C_p}{C_M}\ \frac{1}{\bar{N}} & 1 - \frac{C_p}{C_M}\ \frac{1}{\bar{N}} \end{pmatrix}$$

Il suffit alors de diagonaliser $[\alpha(1)]$, d'élever à la puissance p_b les valeurs propres trouvées et de faire la trans-

formation inverse pour obtenir les fonctions de corrélations cherchées.

On trouve :

$$\alpha \quad (p_b) = c_p + c_M\left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^{P_b} \xrightarrow[p_b \to \infty]{} c_p$$

$$\alpha^{PM}(p_b) = c_M\left(1 - \left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^{P_b}\right) \xrightarrow[p_b \to \infty]{} c_M$$

$$\alpha^{MP}(p_b) = c_p\left(1 - \left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^{P_b}\right) \xrightarrow[p_b \to \infty]{} c_p$$

$$\alpha^{MM}(p_b) = c_M + c_p\left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^{P_b} \xrightarrow[p_b \to \infty]{} c_M$$

Nous avons représenté figure 4 la fonction de corrélation $\alpha^{PP}(p_b)$ pour différentes concentrations en polymère.

Le calcul de $I_D(\vec{q})$ ne présente pas de difficultés particulières. On obtient :

$$I_D(\vec{q}) = N\, C_M\, C_p\, |F_M - F_p|^2 \, \frac{\left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^2}{1 - 2\left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right) \cos \vec{q}.\vec{b} + \left(1 - \frac{1}{C_M \bar{N}}\right)^2}$$

C'est une fonction périodique selon l'axe $\vec{b}$, de période $2\pi/b$. On retrouve donc bien des plans diffus perpendiculaires à la direction des chaînes polymères.

Dans les cas que nous avons rencontrés : $\bar{N}\, C_M >> 1$. $I_D(\vec{q})$ est alors une fonction très piquée autour des positions k entier avec $k = \vec{q}.\vec{b}/2\pi$. Nous pouvons alors effectuer un développement limité autour de ces positions. Par commodité, prenons $k = 0$; on trouve alors :

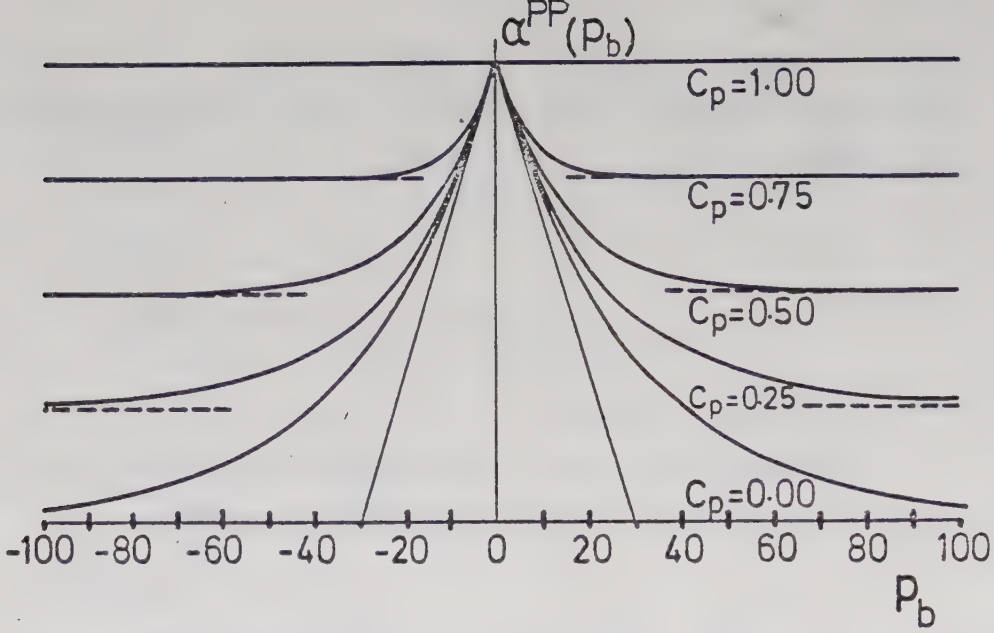


Fig. 4 : fonction de corrélation "polymère-polymère" pour différentes concentrations en polymère

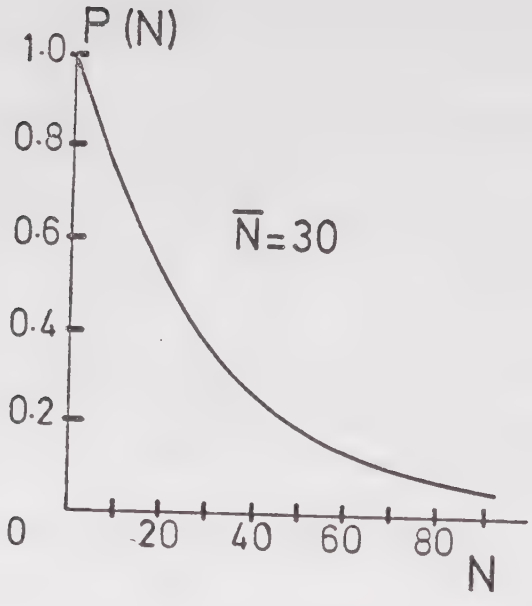


Fig. 5 : distribution de longueurs de chaînes.

$$I_D(k) \simeq N\, C_M\, C_p\, |F_M - F_p|^2 \frac{1}{1 + (2\pi\, C_M\, \bar{N}\, k)^2}$$

$(k \simeq 0)$

$$= N\, C_M\, C_p\, |F_M - F_p|^2 \frac{1}{1 + (\bar{N}\, C_M\, \vec{q}.\vec{b})^2}$$

C'est une lorentzienne de demi largeur à mi-hauteur :

$$\delta q^b_{1/2} = \frac{1}{C_M\, \bar{N}\, b}$$

Inversement, connaissant expérimentalement $\delta q^b_{1/2}$, nous en déduisons une longueur moyenne : $\bar{N}b = \frac{1}{C_M\, \delta q^b_{1/2}}$

Une concentration non nulle en polymère introduit donc un facteur correctif : C_M ; si nous nous plaçons en début de polymérisation, c'est-à-dire dans la zone d'induction : $C_M \gtrsim 0{,}85$. On peut donc remplacer C_M par 1 dans cette zone : $\bar{N}b \simeq \frac{1}{\delta q^b_{1/2}}$. Or, si nous utilisons la formule de Scherrer, nous trouvons :

$$\bar{N}b = \frac{0{,}888 \times \pi}{\delta q^b_{1/2}}$$

A partir d'une même donnée expérimentale, $\delta q^b_{1/2}$, nous arrivons donc à deux déterminations différentes (facteur 3) de la longueur moyenne des chaînes, $\bar{N}b$.

La raison en est que les deux modèles conduisent à des distributions de longueurs de chaînes très différentes :

- dans le cas de la formule de Scherrer, toutes les chaînes ont même longueur ;
- calculons la fonction de distribution dans le second cas :

Choisissons une unité polymère. La probabilité qu'elle appartienne à une chaîne de N unités est proportionnelle à $[\alpha^{pp}(1)]^{N-1}$. Après normalisation, nous obtenons donc :

$$P(N) = \frac{1}{N}\left(1 - \frac{1}{\bar{N}}\right)^{N-1}$$

On vérifie aisément que $\sum_N NP(N) = \bar{N}$.

Cette fonction est représentée figure 5. On remarque qu'elle est très différente des fonctions déjà envisagées dans la mesure où elle n'est pas du tout piquée sur une valeur moyenne. C'est la conséquence directe de notre modèle où nous considérons que la polymèrisation se propage entre premiers voisins avec une probabilité donnée. Les mesures de spectroscopie indiquent en fait une distribution piquée (pic d'absorption étroit) : une telle description est donc indadéquate.

- Corrélations interchaînes

Nous avons fait l'hypothèse de chaînes indépendantes. Il peut exister en fait des corrélations latérales interchaînes : c'est un problème a priori complexe. En tout état de cause, dans l'hypothèse de telles corrélations, nous devrions voir apparaître des modulations de l'intensité des plans diffus. C'est un effet qui est assez subtil à détecter, car les plans diffus présentent déjà une modulation de leur intensité provenant de la différence des facteurs de structure : $|F_M(\vec{q}) - F_p(\vec{q})|^2$. L'effet des corrélations transverses renforcerait, autour de certains vecteurs d'onde décrivant ces corrélations et sur une étendue inversement proportionnelle à la longueur de corrélation, l'intensité diffusée.